UNIVERSITÉ DE PARIS

LABORATOIRE DE PHYSIQUE DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE

THESE

PRESENTEE POUR L'OBTENTION
du Grade de DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

à l'UNIVERSITE PARIS VI

Par

Andrée TIBERGHIEN

Sujet de la Thèse : Contribution au calcul du Dédoublement de Davydov des excitons triplets dans les cristaux aromatiques

Soutenue le 23 Février 1972

M. R. DAUDEL : Président
MM. PG. de GENNES (
P. NOZIERES) Examinateurs
G. DELACOTE (

T H E S E présentée

pour l'obtention

du grade de DOCTEUR ES SCIENCES

PHYSIQUE

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

par

Andrée TIBERGHIEN

Sujet de la Thèse : "Contribution au calcul du Dédoublement de Davydov des excitons triplets dans les cristaux aromatiques".

Soutenue le Février 1972

devant la commission d'examen composée de :

- M. R. DAUDEL Président
- MM. P.G. DE GENNES (
  P. NOZIERES) Examinateurs
  G. DELACOTE (

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été accompli au Groupe de Physique des Solides de l'Ecole Normale Supérieure.

Je remercie Monsieur le Professeur J. BOK de m'y avoir accueillie.

Mes remerciements vont à Monsieur le Professeur R. DAUDEL qui m'a fait l'honneur d'être président de mon jury de thèse et à Messieurs les Professeurs P.G. de GENNES, P. NOZIERES pour avoir accepté d'être membres du jury.

Que Geory DELACOTE trouve ici l'expression de mon amitié et de toute ma reconnaissance pour m'avoir constamment guidée tout au long de ce travail.

Je remercie Michel SCHOTT, responsable du groupe des cristaux moléculaires pour l'intérêt qu'il a pris à mes recherches et le soutien qu'il m'a apporté durant cette étude.

Je n'oublierai pas également Guy GENIN pour les conseils qu'il m'a donné dans l'écriture des programmes et Amadou TOURE pour son aide durant tous les passages sur ordinateurs.

Que tous les membres de l'équipe des cristaux moléculaires, en particulier J.L. FAVE et P. DELANNOY, qui par leur aide et leur gentillesse, ont facilité la réalisation de ce travail, soient remerciés, ainsi que Monsieur FENO pour l'exécution des figures, Mademoiselle NEMIROVSKY et Madame GIRARD pour la frappe du manuscrit.

Recherche soutenue par contrat D.G.R.S.T. n° 7002159.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548020_0026

P L A N

- INTRODUCTION p 1

- ANNEXE p 26

- BIBLIOGRAPHIE p 38

- ARTICLE 1 (réf 21)

  Intégrale de transfert des charges et des excitons triplets dans les cristaux aromatiques. Cas du Naphtalène et de l'Anthracène.
  J. Phys., 31, 637 (1970)

- ARTICLE 2 (réf 26)

  Evaluation of the crystalline Tetracene triplet Davydov Splitting
  Chem. Phys. Let., 8, 88 (1971)

- ARTICLE 3 (réf 30)

  Multi-centre contributions to the triplet exchange integral in some aromatic hydrocarbon crystals.
  Chem. Phys. Let., 9, 642 (1971)

- ARTICLE 4 (réf 29)

  Transfer integrals in Molecular Crystals.
  II. Influence of non-orthogonality corrections (à paraître)

- ARTICLE 5 (réf 28)

  Calculation of the Davydov Splitting in Pyrene Crystal.
  Chem. Phys. Let. (à paraître)

INTRODUCTION

Les propriétés optiques des cristaux moléculaires composés de molécules aromatiques ont été l'objet de nombreuses études. Dans le domaine du visible, les spectres obtenus permettent d'étudier les excitations électroniques du cristal.

D'une manière générale, les spectres d'absorption d'intensité intermédiaire (transition singulet-singulet)(force d'oscillateur d'environ 0,1) présentent certaines caractéristiques communes :

1) une série de raies correspondant à une ou deux progressions ; ainsi, dans le cas de l'Anthracène, la transition vers 3 800 Å montre une progression de raies espacées de 1 400 cm^{-1}.

2) Les spectres obtenus en phase cristalline d'une part et en solution d'autre part sont semblables (voir figure 1).

Les pics d'absorption en lumière polarisée sont séparés de quelques centaines (ou dizaines) de cm^{-1} pour deux directions de polarisation orthogonales en relation avec les directions de symétrie du cristal.

Ces spectres sont attribués à une excitation d'un état singulet du cristal. Le déplacement des raies suivant la direction de polarisation de la lumière incidente a été prévue théoriquement par Davydov[1] (1948).

Davydov détermine les niveaux d'énergie du cristal à partir de la connaissance du niveau d'énergie moléculaire et du mode de couplage intermoléculaire. La dégénérescence des niveaux cristallins est en général levée. De plus selon la règle de conservation du moment au cours de l'absorption qui ne rend accessible que les niveaux à $\vec{k} \simeq 0$, seul un niveau est optiquement accessible dans un cristal contenant une molécule par maille (celui à $\vec{k} = 0$). En présence de deux ou plusieurs molécules par maille deux ou plusieurs niveaux deviennent accessibles. Encore faut-il qu'ils aient la symétrie d'inversion u. Ainsi dans un cristal à 4 molécules par maille comme le Pyrène, on reconnait quatre niveaux d'énergie à $\vec{k} = 0$ dont deux ont la symétrie cristalline u (et sont donc accessibles) et deux la symétrie cristalline g. Comme le cas des

cristaux à deux molécules par maille est répandu (Naphtalène, Anthracène, Tétracène) on parlera, pour l'écartement entre les niveaux accessibles optiquement, de dédoublement de Davydov.

Le cas des spectres d'absorption d'intensité très faible (force d'oscillateur $\sim 10^{-10}$) a été étudié expérimentalement récemment. Ces spectres correspondent à des excitations électroniques du plus bas état triplet (ce qui explique la faible valeur de la force d'oscillateur), dont la transition avec l'état fondamental singulet est interdite du point de vue spin.

Pour étudier l'état triplet, plusieurs auteurs ont utilisé par exemple les spectres de fluorescence retardée due à l'annihilation de deux triplets excités directement en absorption et qui conduisent entre autres à un singulet.

Ces spectres montrent comme dans le cas des singulets, des raies bien séparées ; par exemple pour l'Anthracène on observe aussi plusieurs raies en progression séparées de 1 400 cm^{-1} (figure 1b). Comme on le verra plus tard on peut aussi observer le niveau triplet à basse température en absorption directe.

D'une manière générale, le niveau triplet est environ 1 eV en dessous du singulet. Les spectres du triplet montrent également un D.S., mais beaucoup plus faible que celui des singulets, environ 20 à 1 cm^{-1} pour la transition 0-0 ; ceci joint à la faiblesse de la force d'oscillateur et à la largeur de raie à température ordinaire explique que les mesures des D.S. des triplets soient assez récentes.

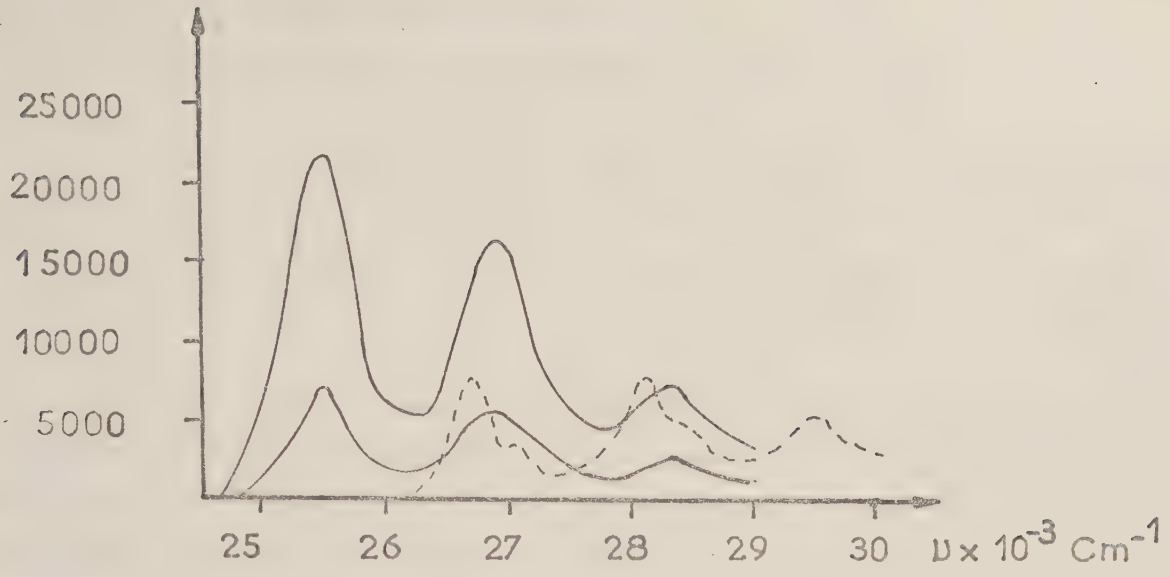
Après avoir présenté les résultats expérimentaux obtenus sur une partie des cristaux aromatiques, nous donnerons les diverses étapes du calcul qui conduit actuellement soit à une interprétation de résultats déjà connus, soit à une prédiction pour des mesures à venir.

I - RESULTATS EXPERIMENTAUX DU DEDOUBLEMENT DE DAVYDOV (D.S.)

A) Observation directe par absorption

- Hanson et Robinson[2] ont observé en 1965 le D.S. du Naphtalène à 4,2°K. Ils ont mesuré à basse température le spectre d'absorption de la transition singulet-triplet avec, entre autres, une lumière incidente $\perp$(ab). La force d'oscillateur de cette transition étant très faible (5.10^{-10}), cette expérience nécessite des cristaux à la fois épais (40 mm) et très purs.

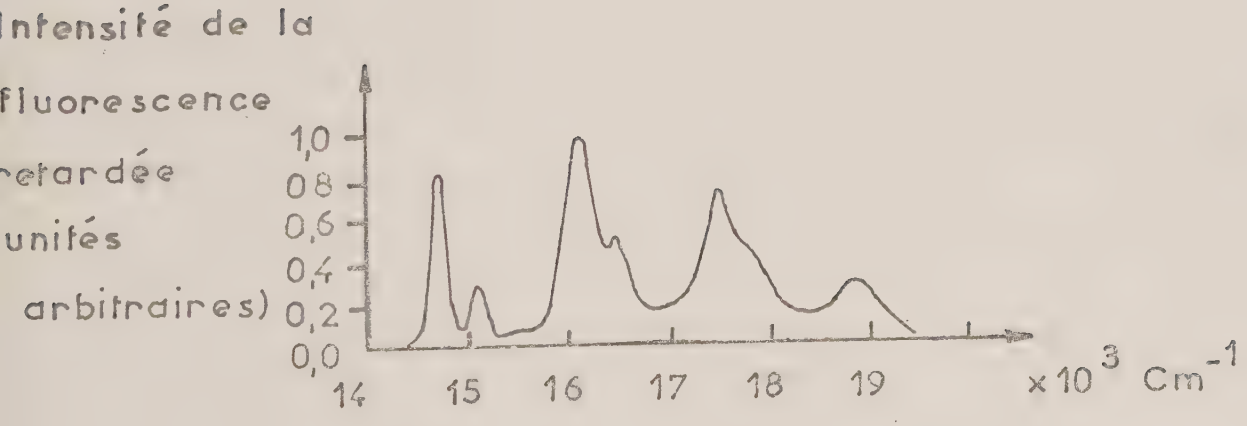
Ils ont pu déterminer un D.S. pour la raie 0.0 ainsi que pour les transitions à plusieurs phonons correspondant aux vibrations intramoléculaires complètement symétriques (voir Tableau 1) ; la somme de ces dédoublements appelée dédoublement (D.S.) total vaut 40 cm^{-1}. La raie de plus basse énergie a



Courbe en pointillé : spectre de l'Anthracène dans une solution d'hexane

Courbe en trait continu : spectre du moncristal à température ambiante avec une lumière polarisée suivant les axes a et b du monocristal.

FIG 1a ref 18



Nombre d'onde de la lumière excitatrice

FIG 1b (Réf 35)

une plus forte intensité pour une polarisation parallèle à l'axe $\vec{b}$ du cristal, l'inverse est obtenu pour la polarisation parallèle à $\vec{a}$.

- Clarke et Hochstrasser[3] (1967) ont utilisé la même méthode pour mesurer le D.S. dans l'Anthracène. Les cristaux utilisés avaient 2 cm d'épaisseur.

Leurs mesures donnent un D.S. de 22 cm^{-1} pour la raie 0-0 et pour la raie 0-1 à 1 379 cm^{-1} qui est la plus intense après la raie 0-0, un D.S. de 8 cm^{-1}.

Contrairement aux résultats obtenus dans le Naphtalène, la raie de plus basse énergie a une intensité plus forte que l'autre raie du dédoublement pour une polarisation parallèle à l'axe cristallin $\vec{a}$. On obtient le contraire pour une polarisation parallèle à l'axe $\vec{b}$.

- Clarke[4] a repris l'étude à basse température des spectres d'absorption $T_1 \leftarrow S_o$ en lumière polarisée. Il a observé dans le cristal de Pérylène un dédoublement de Davydov très faible : + 1,2 cm^{-1}. Dans le cristal de Phénazine, les spectres montrent un D.S. pour la raie 0-0 et pour deux raies de vibration (Tableau 1).

B) Observation par photoexcitation

Devant la difficulté d'obtenir des cristaux très purs et épais nécessaires pour avoir des spectres d'absorption observables bien que d'intensité très faible, plusieurs auteurs ont utilisé une technique de photoexcitation :

1) Photoexcitation de la phosphorescence d'une molécule substituée.

- Castro et Robinson[5] ont obtenu le spectre à haute résolution (1 cm^{-1} environ) de la transition $T_1 \leftarrow S_o$ du Naphtalène à 4,2°K (Fig. 2) en excitant la phosphorescence d'une molécule substituée.

Ils ont mis 0,1 à 0,01 % de molécules de β-Bromonaphtalène en substitution dans le cristal de Naphtalène, la molécule de β-BrN à l'état excité triplet ayant un temps de vie radiatif très court (20 msec) piège les triplets du cristal et par ailleurs se désactive essentiellement radiativement (ce qui porte le rendement de phosphorescenc à 1'unité). Cette méthode avec des cristaux d'épaisseur inférieure à 2 mm permet ainsi d'identifier de nombreuses raies aux différents modes de vibration dans le cristal, en plus des résultats obtenus précédemment à l'aide du spectre d'absorption directe $T_1 \leftarrow S_o$. Ils ont ainsi mis en évidence, la présence de modes antisymétriques malgré leurs intensités beaucoup plus faibles. Ils confirment le D.S. déjà obtenu pour la raie 0-0 ainsi

que pour les bandes vibroniques complètement symétriques et observent une certaine proportionnalité entre l'intensité de ces bandes et la grandeur du dédoublement (Tableau 1).

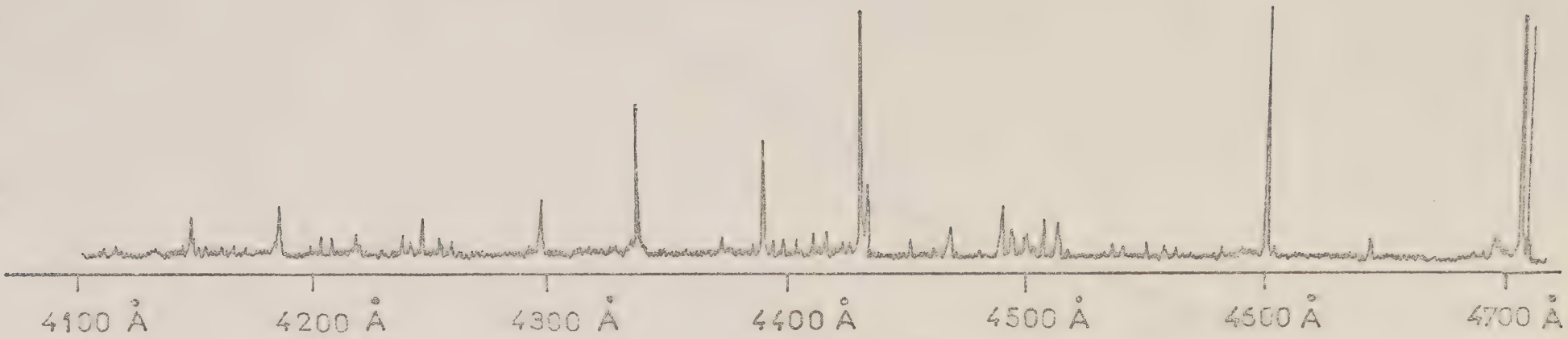
- Le spectre singulet-triplet du Benzène cristallin a été étudié récemment[6] avec la même méthode malgré de grandes difficultés expérimentales. En effet, la force d'oscillateur de la transition est plus faible que celle du Naphtalène et de l'Anthracène, et les raies sont plus larges. Le spectre en lumière non polarisée et dans des cristaux non orientés a été étudié en utilisant la technique d'excitation de la phosphorescence.

Le cristal de Benzène est orthorhombique avec quatre molécules par maille[7], sa symétrie est telle que les niveaux correspondants sont accessibles optiquement. Expérimentalement, on observe bien quatre raies, (Tableau 1) mais les difficultés expérimentales entrevues ont découragé les auteurs d'entreprendre l'expérience en lumière polarisée.

2) Photoexcitation de la fluorescence retardée.

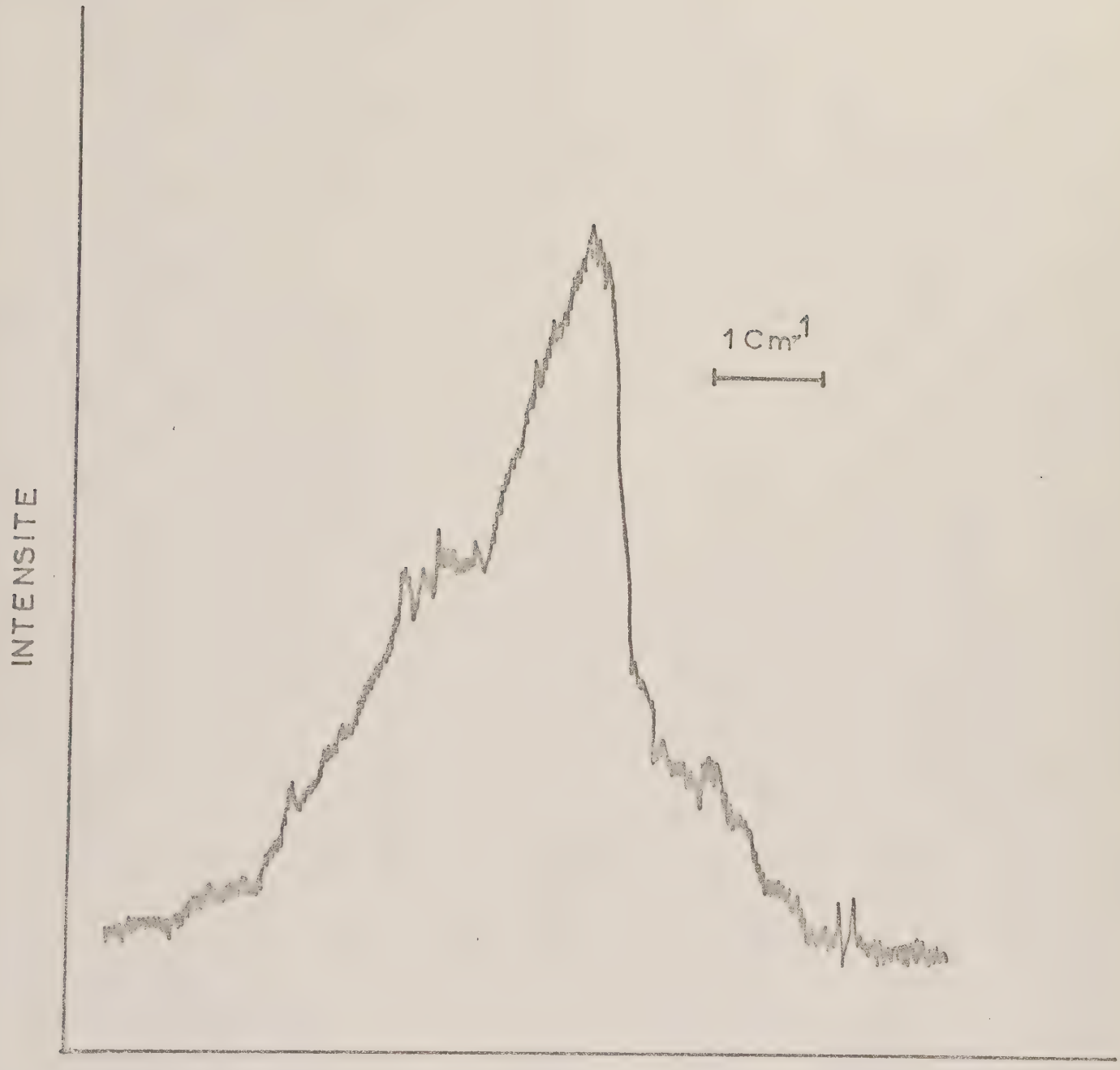
Avakian et al[8] ont, dans un travail très soigné, mesuré le D.S. de la raie 0-0 de l'Anthracène à température ambiante, en utilisant la technique de fluorescence retardée. Leurs résultats sont analogues à ceux de Clarke et al à 4,2°K (voir Tableau 1). Toutefois à la température ordinaire, les raies observées sont larges (70 cm^{-1} pour la demi-largeur de raie au quart de hauteur) alors que le dédoublement n'est que de 17 ± 6 cm^{-1}. Il convient vraisemblablement de s'interroger sur la réalité de l'identification entre les maxima des raies observées et les niveaux d'énergie à $\vec{k} = 0$ du cristal dans son état triplet. Nous supposerons qu'il y a identité en l'absence d'une théorie suffisamment élaborée de la forme des raies et de leur dépendance en fonction de la température. Toutefois une étude récente de la forme de la raie 0-0 polarisée //b[42] de l'exciton singulet dans un cristal d'Anthracène montre qu'il peut y avoir redistribution de l'intensité à l'intérieur de la bande lorsque la température change. Ce résultat ne peut cependant pas s'appliquer à la forme de raie de l'exciton triplet dans l'Anthracène dont la largeur de raie diminue rapidement avec la température. A basse température (4,2°K) les raies sont très étroites (1 cm^{-1}) comme on le voit sur la figure 2.

- Durocher et Williams[9] ont étudié dans l'Anthracène, l'évolution des spectres d'excitation en lumière polarisée de la fluorescence retardée de 4°K à 350°K. Leurs mesures confirment en première approximation les D.S. obtenus à partir des spectres en absorption directe. Ils montrent également la variation



Spectre $T_1 \leftarrow S_0$ du naphtaléne à 4,2° K. Lumiére excitatrice polarisée dans la direction C' (réf 6)

FIG 2



Spectre de phosphorescence de la raie 0.0 de $C_{10}H_8$ dans un cristal de $C_{10}D_8$ à 4,2°k.
Concentration 10 moles % de $C_{10}H_8$ dans $C_{10}D_8$

FIG.3

NAPHTALENE[a] Centre de la bande 0-0 : 21207 cm^{-1}					ANTHRACENE[b, c] 14741 cm^{-1}				PHENAZINE[c] 16869 cm^{-1}					BENZENE[d] 29647 cm^{-1}	
		Intensité					Intensité				Intensité				
Δν	D.S.	//a	//b	Intensité	Δν	D.S.	//a	//b	Δν	D.S.	//a	//b	Intensité	Δν	*
- 5 0 + 5	+ 10	3,9 100	23,7 4,1	100	- 0 0 + 21	- 21	100	25	- 0 0 + 4	+ 4	0,2 0,2	1 0,9	100	0	- 8,1 - 0,2 + 2,4 + 6,0
498	5			40	392	- 8			598	+ 0,8			20		
1343	8			34	1380	- 8			1384	1,6			50	925	- 10,1 + 0,5 + 3,1 + 7,6
1562	4			18											
1343+498	3			30											

PYRENE[e] 16869 cm^{-1}				PERYLENE[c] 12373 cm^{-1}			
Δν	D.S.	Intensité //a	//b	Δν	D.S.	Intensité //a	//b
- 0 +	+ 2,4	100 120		- 0 +	+ 1,2	1 0,8	0,4 0,6

a: Ref. 5

b: Ref. 3

c: Ref. 4

d: Ref. 6

e: Ref. 10.

DEDOUBLEMENT DE DAVYDOV

Tableau 1

* Les valeurs correspondent aux niveaux des raies repérés par rapport au centre de la bande.

avec la température du D.S. de la raie 0-0 et des autres raies vibrationnelles complètement symétriques (voir Tableau 1), le rapport des intensités entre les raies vibroniques d'un spectre variant de façon non négligeable avec la température. Toutefois un certain désaccord avec le taux de polarisation rapporté par Avakian[8] nous laisse penser que la qualité de leurs cristaux laissait peut-être à désirer. De plus l'interprétation du D.S. avec la température est soumise à la même remarque que précédemment.

- Arnold et al[10] ont utilisé la même technique de photoexcitation en lumière polarisée de la fluorescence retardée (dans ce cas il s'agit de la fluorescence de l'excimère), pour mesurer le D.S. dans un cristal de Pyrène à température ambiante. La grandeur du D.S. : 2,4 cm^{-1} est nettement inférieure à celle trouvée dans le Naphtalène et l'Anthracène, mais est semblable à celle du Pérylène. L'expérience faite à température ordinaire donne des largeurs de raie comparables à celles du triplet de l'Anthracène à cette température.

C) Observation par le spectre de phosphorescence de paires de molécules

Braun et al[11] ont récemment mesuré la phosphorescence à 4,2°K d'un cristal de Naphtalène deutéré contenant des pourcentages variables (0,1 % à 10 %) de molécules de Naphtalène hydrogéné. Le spectre d'émission à des concentrations de 10%, fait nettement apparaitre en plus de la raie 0-0 de la molécule $C_{10}H_8$ deux raies satellites disposées de part et d'autre de la raie 0-0 à la distance égale de 1,2 ± 0,1 cm^{-1}. L'étude en lumière polarisée indique que la raie d'énergie supérieure est polarisée //a et celle d'énergie inférieure //b. Par ailleurs l'intensité de la raie 0-0 de la molécule $C_{10}H_8$ varie bien selon la projection de la normale au plan de la molécule sur la direction d'observation de la polarisation. L'étude de cette phosphorescence en fonction de la température montre approximativement que les deux niveaux satellites émetteurs sont en équilibre thermique l'un par rapport à l'autre. (Fig.3)

Il convient de noter le remarquable accord entre l'énergie d'échange de 2x1,2 cm^{-1} pour une paire de molécules et de 8x1,2 cm^{-1} (ou plutôt 9,8 cm^{-1}) observée en excitation de phosphorescence par Castro et al[5]. Ceci conduit à penser que en définitive c'est uniquement le couple de molécules en position inéquivalente qui intervient dans la détermination de l'énergie d'échange observable dans le cristal. L'intervention en particulier de molécules en position inéquivalente ou non, séparées de distance supérieures ne semble pas effective.

Cependant cette méthode ne peut s'appliquer qu'à la transition 0-0.

Conclusion

Ces différents résultats expérimentaux dans les cristaux aromatiques montrent que l'ordre de grandeur des D.S. de la raie 0-0 est compris entre 5 et 30 cm^{-1}. Il faut remarquer également que le signe des D.S. est différent pour l'Anthracène de celui des autres cristaux, et qu'il est en particulier différent de celui du Naphtalène dont la structure est très proche.

II - RAPPEL DES CALCULS DU D.S. FAITS DANS LE CAS DES TRIPLETS

Le D.S. dans les cristaux aromatiques a été calculé et observé expérimentalement d'abord pour les excitons singulets et quelques années plus tard pour les excitons triplets.

En 1955, Merrifield[12] a fait un rapide calcul montrant que l'ordre de grandeur du D.S. du triplet était nettement inférieur à celui des singulets. Pour cela, il a utilisé le formalisme de Frenkel en prenant comme fonctions de base de l'état fondamental ou excité des déterminants de Slater.

Il a montré que dans l'expression de l'énergie, l'élément de matrice important appelé "intégrale de Coulomb" s'annulait pour des raisons de spin dans le cas des excitons triplets. Il ne restait alors dans ce cas qu'un terme dit "intégrale d'échange" qui est au moins d'un ordre de grandeur inférieur au terme de coulomb calculé dans le cas des excitons singulets.

Quelques années plus tard, Sternlich et Mc Connell[13] ont proposé d'inclure dans la description des excitons triplets, en plus des états des excitons triplets neutres (excitons de Frenkel), ceux des excitons de transfert de charge (excitons de Wannier).

Ils ont montré que si le poids des états C.T. dans la fonction d'onde était de l'ordre du %, le C.T. pouvait contribuer de façon non négligeable au dédoublement de Davydov dans le cas des triplets.

Dans le même temps, Merrifield[14] a montré, dans le cas d'un cristal à une dimension, le rôle des excitons C.T. dans les états électroniques excités les plus bas.

En 1965, Choi et al[15,16] ont repris ces calculs à partir de la théorie de Davydov et Craig faite pour les singulets en tenant compte des excitons C.T. Ils ont déterminé le D.S. dans le Naphtalène et l'Anthracène. Les résultats expérimentaux obtenus quelques années plus tard montrent un assez bon accord entre les valeurs théoriques et expérimentales dans le cas du Naphtalène ; par contre pour l'Anthracène, l'ordre de grandeur est respecté mais le sens du dédoublement est l'inverse de celui prévu.

Un calcul des dédoublements de Davydov dans le cristal de Benzène a été entrepris par Silbey et al[17]. Un premier résultat montre que lorsqu'on considère seulement des états des excitons triplets neutres, le dédoublement de Davydov obtenu est beaucoup trop faible en comparaison des valeurs expérimentales. Par contre, un calcul incomplet en tenant compte des états des excitons de transfert de charge donne un ordre de grandeur plus satisfaisant, mais l'absence d'étude en lumière polarisée ne permet pas de comparer la position des niveaux reconnus à leur polarisation avec celle établie par le calcul. Une certaine méconnaissance de la fonction d'onde du Benzène à l'état triplet route spin-orbite ou à l'état ionisé jointe à l'absence de résultats expérimentaux sans ambiguïté, nous a retenu de faire des calculs pour le Benzène.

L'état des calculs au moment où nous avons commencé le travail était donc le suivant :

- toutes les intégrales d'échange étaient calculées dans l'approximation à deux centres.
- le rôle des états de transfert de charge semblait non négligeable mais inférieur à celui des états triplets.
- le calcul était limité aux électrons π.
- la correction de non orthogonalité entre orbitales moléculaires sur des molécules voisines semblait négligeable.

Par ailleurs, sur la base de ces approximations, il y avait un désaccord net entre le calcul du D.S. et les résultats expérimentaux. En particulier, ces calculs donnaient approximativement le même résultat pour l'Anthracène et le Naphtalène alors qu'une interprétation théorique sérieuse du dédoublement observé montrait que si les deux dédoublements étaient du même ordre, par contre leurs signes étaient opposés.

Nous avons donc repris ces calculs en essayant de clarifier le rôle des différentes configurations, ainsi que l'importance des approximations faites comme celle de négliger les intégrales à 3 et 4 centres ou de supposer toutes les fonctions d'ondes moléculaires orthogonales sur deux molécules voisines.

Nous nous sommes intéressés à des cristaux où les mesures existaient, comme la série Naphtalène, Anthracène ou plus récemment le Pyrène ; nous avons de plus essayé de prédire les résultats du D.S. et de la polarisation des deux raies observables dans le Tétracène.

Après avoir exposé les principales hypothèses retenues, nous donnerons les différentes étapes du calcul et nos conclusions.

III - PRINCIPALES HYPOTHESES

L'interprétation des spectres conduit à étudier les propriétés stationnaires du cristal excité dans l'état triplet.

Pour cela, nous avons besoin de l'hamiltonien et de la fonction d'onde triplet du cristal.

A) Hamiltonien du cristal

L'hamiltonien utilisé a nécessité plusieurs hypothèses que nous allons donner

La ressemblance entre les spectres obtenus en phase cristalline et en solution permet de supposer que la molécule garde au moins en première approximation son individualité. Il en résulte, comme l'ont montré Davydov [1] et Craig [18] que le modèle des liaisons fortes ou excitons de Frenkel est bien adapté pour décrire dans les cristaux moléculaires les excitations électroniques énergétiquement les plus basses.

D'autre part, dans toutes les situations expérimentales étudiées, les densités d'excitation étant toujours inférieures à 10^{13} cm^{-3}, on ne prendra que des configurations à une excitation triplet.

L'hamiltonien du cristal que nous avons utilisé est celui de la théorie de Davydov et Craig :

Il s'écrit, pour un cristal contenant N molécules, sous la forme

$$\mathcal{H} = \sum_{n=1}^{N} H_n (q_n, Q_n) + \sum_{\substack{m,n \\ m \neq n}} V_{m,n} (q_m, Q_m, q_n, Q_n) + T_{réseau}$$

où

$H_n (q_n, Q_n)$ est l'hamiltonien de la molécule n isolée, q_n étant les coordonnées électroniques et Q_n celles du noyau.

$V_{m,n}$ est l'opérateur d'interaction entre les molécules m et n.

T_R est l'opérateur d'énergie cinétique pour les mouvements correspondant à un changement des coordonnées intermoléculaires.

1) Approximation du cristal rigide

La forme dans laquelle est écrite l'hamiltonien permet de distinguer les mouvements intramoléculaires des mouvements intermoléculaires : les mouvements intramoléculaires correspondent aux vibrations internes des atomes d'une molécule ; dans ce cas le centre de gravité de la molécule n'est pas déplacé et la molécule n'a pas de mouvement de rotation dans son ensemble. Ces vibrations ont des fréquences de l'ordre de 300 à 3000 cm^{-1}.

Les mouvements intermoléculaires sont les vibrations du réseau qui correspondent aux mouvements de rotation et de translation de la molécule prise dans son ensemble. Ces vibrations ont des fréquences inférieures à 100 cm^{-1}, on les décrit par les phonons du réseau.

Ceci permet de faire une très importante approximation qui consiste à supposer la masse des molécules infiniment grande, c'est à dire à considérer que les molécules sont fixées rigidement au réseau ; ce qui amène à négliger l'opérateur T_R dans l'expression de l'hamiltonien et à considérer que l'opérateur $V_{m,n}$ ne dépend que des coordonnées électroniques.

Cette approximation limite l'interprétation des spectres et en particulier empêche de rendre compte de la forme des raies et de sa dépendance en température. Nous verrons plus loin comment certains auteurs[19, 20] ont tenu compte des phonons du réseau et de leurs interactions avec les excitons et leurs conclusions.

2) Approximation adiabatique

Dans l'approximation du cristal rigide, l'hamiltonien s'écrit

$$\mathcal{H} = \sum_{n=1}^{N} H(q_n, Q_n) + \sum_{\substack{m,n \\ m \neq n}} V_{m,n}(q_m, q_n)$$

Considérons tout d'abord l'hamiltonien de la molécule isolée $H_n = H(q_n, Q_n)$.

Nous faisons l'approximation adiabatique qui permet de traiter séparément le mouvement des électrons et celui des noyaux.

On suppose que les différents noyaux de la molécule qui créent le champ

électrique déterminant les mouvements des électrons sont dans un état stationnaire d'une configuration quelconque du fait de leurs masses beaucoup plus grandes que celles des électrons.

B) Fonctions d'Onde

Les fonctions d'onde de l'hamiltonien du cristal seront donc des combinaisons linéaires de produits de fonctions purement vibrationnelles et de fonctions électroniques contenant les coordonnées vibrationnelles comme des paramètres.

D'autre part, dans les spectres des cristaux moléculaires n'apparait généralement qu'une seule vibration en progression, chaque raie étant bien séparée, ainsi, dans l'Anthracène, la distance entre les raies est de 1400 cm^{-1}. Il apparait aussi une vibration de moindre importance à 400 cm^{-1} (1400 + 400 cm^{-1}, etc...).

Nous supposerons par la suite que les vibrations intramoléculaires sont complètement symétriques, qu'on peut les représenter par celles d'un oscillateur harmonique, et que les interactions entre les états excités avec des nombres de quanta différents sont négligeables.

Ainsi l'énergie d'interaction intermoléculaire dont l'ordre de grandeur est donné par le dédoublement des raies (inférieur à 100 cm^{-1} pour les triplets) est faible devant les fréquences de vibration et devant la distance entre les fréquences, nous nous plaçons donc dans l'approximation du couplage électronique faible.

Les fonctions vibrationnelles de l'état sans phonon intramoléculaire du cristal sont alors simplement le produit des fonctions vibrationnelles de chaque molécule isolée. Pour les états excités à plusieurs phonons, on ne prendra comme fonction de base que des configurations où les excitations électroniques et vibrationnelles sont localisées sur la même molécule.

Dans les calculs suivants, ces fonctions vibrationnelles n'interviendront que par leurs recouvrements.

En effet, dans le cas d'une molécule, l'intensité du spectre d'absorption est proportionnelle au carré du moment de transition. L'opérateur du moment de transition étant purement électronique, on a en facteur dans l'expression de l'intensité, le carré du recouvrement des fonctions vibrationnelles de la transition singulet couplée par spin-orbite au triplet étudié dans le spectre observé. Ce terme est appelé facteur de Franck-Condon.

Nous avons déterminé ce facteur à l'aide des spectres des transitions $T_1 \leftarrow S_o$ des différents cristaux considérés, en mesurant les intensités relatives des différentes raies en progression.

Ce facteur de Franck-Condon n'est pas a priori identique au carré du recouvrement vibrationnel entre fonction vibrationnelle excitée du triplet et fonction vibrationnelle de l'état fondamental de la molécule. Toutefois une certaine similitude dans les spectres vibrationnels d'absorption et d'émission singulet ou triplet et une relative proportionnalité entre le dédoublement de chaque raie et son intensité d'absorption nous a conduit à identifier ces différents termes de recouvrement.

Nous calculerons par la suite le dédoublement électronique total. La comparaison avec le dédoublement observé de chaque raie vibrationnelle se fera en multipliant le dédoublement électronique total calculé par l'intensité relative mesurée de la raie considérée.

Nous sommes donc amenés à considérer un hamiltonien purement électronique.

IV - EXCITONS TRIPLETS DE FRENKEL. FONCTION D'ONDE ET ENERGIE

A) Fonction d'onde

On a

$$\mathcal{H} = \sum_n H_n^o (q_n) + \sum_{\substack{m,n \\ m \neq n}} V_{m,n}(q_n, q_m)$$

Les fonctions propres de H^o sont les fonctions d'ondes moléculaires ϕ^o_{nq}. La fonction d'onde d'ordre zéro de l'état fondamental s'écrit

$$\phi^o = \frac{1}{\sqrt{N}} \prod_{nq} \phi^o_{nq}$$

est l'opérateur d'antisymétrisation électronique.

La fonction d'onde d'ordre zéro correspondant à une molécule nq du cristal, excitée dans l'état f s'écrit :

$$\phi^{f}_{nq} = \mathcal{A} \; \phi^{f}_{nq} \prod_{\substack{n'q' \\ \neq \\ nq}} \phi^{o}_{n'q'}$$

Pour construire la fonction d'onde du cristal dans l'état triplet, nous avons utilisé ses propriétés de symétrie[21], une fonction propre devant appartenir à une représentation irréductible du groupe d'espace du cristal.

Tout d'abord, en appliquant l'opérateur projection pour une représentation k des N représentations irréductibles du sous-groupe des translations, on obtient une fonction de Bloch dite fonction à un site

$$\psi^{f}_{q}(\vec{k}) = \sqrt{\frac{1}{N}} \sum_{n} e^{i\vec{k}.\vec{r}_n} \phi^{f}_{nq}$$

pour chaque ensemble de molécules translationnellement équivalentes, il y a donc t fonctions de Bloch, si t est le nombre de molécules par maille.

On diagonalise ensuite pour chacune des N valeurs de k, la matrice d'ordre t dont les éléments sont $\langle \psi^{f}_{q}(\vec{k}) \; |H| \; \psi^{f}_{q'}(\vec{k}) \rangle$.

Les fonctions qui diagonalisent cette matrice sont obtenues en supposant que chaque molécule du cristal a un environnement équivalent, ce qui est faux dans le cas général, mais qui est justifié dans le cas où seules les interactions entre molécules les plus proches sont importantes[21].

Ces fonctions s'écrivent

$$\Psi^{f}(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{t}} \sum_{q=1}^{t} a^{j}_{q} \; e^{i\vec{k}.\vec{\tau}_q} \; \psi^{f}_{q}(\vec{k})$$

où a^{j}_{q} est le caractère de l'opération correspondant à la molécule q d'une des représentations irréductibles j du groupe d'échange, τ_q est le vecteur déplacement correspondant à la translation nécessaire pour obtenir la molécule q après l'opération correspondante du groupe d'échange. On les appelle "fonctions à symétrie adaptée". Pour obtenir des fonctions propres du cristal il faudrait utiliser le sous groupe des rotations $\{\alpha\}$ du groupe d'espace ; alors chacune des fonctions $\Psi^{f}(\alpha\vec{k})$ obtenue à partir d'une fonction $\Psi^{f}(\vec{k})$ donnée sera dégénérée.

Cependant, dans la suite du calcul, les fonctions d'onde ne seront utilisées que pour déterminer les structures de bande. La fonction $\Psi^f(\vec{k})$ correspondant à l'énergie d'un état stationnaire du cristal est donc suffisante[21].
Il faut remarquer que $\Psi^f(\vec{k})$ est une fonction propre de l'hamiltonien pour $\vec{k} = 0$.

Si on considère les fonctions d'espace et de spin, la fonction à un site sera

$$\psi_q^{f\mu}(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^{N} e^{i\vec{k}.\vec{r}_n} \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{nq}^f \; t_{nq}^{\mu} \prod_{\substack{n'q' \\ \neq \\ nq}} \phi_{n'q'}^o \; \sigma_{n'q'}\right)$$

où t_{nq}^{μ} est une des trois fonctions de spin qui en champ nul est orientée le long des axes μ de symétrie de la molécule[22].
$\sigma_{n'q'}$ est la fonction de spin singulet de l'état fondamental.

La fonction d'onde à symétrie adaptée sera :

$$\psi_j^{f\delta}(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{t}} \sum_{q=1}^{t} a_q^j \; e^{i\vec{k}.\vec{\tau}_q} \; \psi_q^{f\delta}(\vec{k})$$

Les fonctions d'onde cristalline triplet sont notées t^{δ} avec $\delta = a^*$, b ou c^*. En effet, on peut considérer trois fonctions de spin correspondant à trois directions orthogonales, le choix de ces directions étant arbitraire tant que l'on néglige l'hamiltonien spin-spin. On peut montrer que si on considère l'hamiltonien spin-spin de la molécule (celui intermoléculaire étant négligeable), les directions de spin qui diagonalisent l'hamiltonien sont parallèles à l'axe b et dans le plan a c (on les note a^* et c^*).

B) Applications aux cristaux étudiés

Dans la série des cristaux aromatiques. nous avons étudié le Naphtalène l'Anthracène, le Tétracène et le Pyrène : chacune des molécules de ces cristaux appartient au groupe ponctuel D_{2h}.

1) Naphtalène et Anthracène

Pour ces cristaux, le groupe d'espace est P21/a ; leur groupe facteur est C_{2h}. Ils ont deux molécules par maille, centrées aux points (0,0,0) et $(\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, 0)$[23, 24]. Ces deux molécules sont reliées soit par une rotation autour de l'axe $\vec{b}$ suivie d'une translation de $(\vec{a}/2 + \vec{b}/2)$, soit par une

symétrie par rapport au plan (a c) suivie de la même translation, on a donc le choix entre deux groupes d'échange $\{E, C_2^b\}$ ou $\{E, \sigma^{ac}\}$.

Nous avons choisi, par la suite, comme opération de symétrie pour passer d'une molécule à l'autre dans la maille, une rotation autour de l'axe $\vec{b}$, (groupe d'échange $\{E, C_2^b\}$) ; cette opération a l'avantage de conserver le sens des trièdres.

Dans ce cas, les fonctions d'onde des molécules (0, 0, 0,) : /1>, et (a/2, b/2, 0) : /2>, sont reliées entre elles par la relation : C_2^b /1> = /2>.

Le groupe d'échange étant d'ordre 2, on construit pour chacune des représentations du groupe site (voir diagramme de Kopelman, fig. 2, réf. 21), deux fonctions Ψ+ et Ψ- à symétrie adaptée.

A partir de la représentation Au, on construit deux fonctions Ψ+ et Ψ- qui pour $\vec{k}$ = o appartiennent respectivement aux représentations Au et Bu du groupe d'espace.

$$\Psi \pm (\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{n=1}^{N} e^{i\vec{k}.\vec{r}_n} \left(\mathcal{A} \phi^f_{n',1} \prod_{\substack{n'q' \\ n',1}} \phi^\circ_{n'q'} \pm e^{i\vec{k}.\vec{\tau}} \mathcal{A} \phi^f_{n,2} \prod_{\substack{n'q' \\ n,2}} \phi^\circ_{n'q'} \right)$$

où $\vec{\tau} = \frac{\vec{a} + \vec{b}}{2}$

2) Tétracène

La structure du cristal de Tétracène est triclinique mais quasi monoclinique [25]. Pour construire la fonction d'onde, nous l'avons supposée monoclinique avec deux molécules par maille.

L'expression de la fonction d'onde est donc la même que dans le cas du Naphtalène et de l'Anthracène.

Par contre, dans les calculs numériques, nous avons pris les positions réelles des molécules et de leurs atomes.

3) Pyrène

Le pyrène a comme groupe d'espace P2 1/a avec quatre molécules par maille (27) Ces molècules sont groupées par paire, et les paires d'une même maille sont reliées par les mêmes opérations de symétrie que les molécules dans le cristal de Naphtalène et d'Anthracène.

Le groupe d'échange de ce cristal est C_{2h} (d'ordre 4).

Nous avons choisi pour construire les fonctions d'onde des molécules 2, 3, 4 (voir fig. 4), à partir de la molécule 1, les opérations suivantes :

$i \; / \; 1 > \; = \; / \; 2 >$

$C_2^b / \; 1 > = \; / \; 4 >$

$\sigma^{ac} \; / 1> = \; / \; 3 >$

On a donc comme précédemment les fonctions d'onde à symétrie adaptée

$$\psi_j^{f\delta}(\vec{k}) = \frac{1}{2} \sum_{q=1}^{4} a_q^j e^{i\vec{k}.\vec{\tau}_q} \psi^{fu}(\vec{k})$$

Ici $\tau_q = 0$ pour $q = 1$ et 2

et $\tau_q = \frac{\vec{a} + \vec{b}}{2}$ pour $q = 3$ et 4.

C) Energie

1) Forme de bandes

Dans la suite nous n'étudierons que les états stationnaires qui à $\vec{k} = 0$ ont pour symétrie Au et Bu.

Les états de symétrie Ag et Bg sont optiquement inaccessibles car le couplage spin orbite est totalement symétrique.

La partie de l'énergie dépendante de $\vec{k}$ s'écrit, pour tous les cristaux considérés (21) sauf le Pyrène.

$$E \pm (\vec{k}) = \pm \left[\cos (\vec{k}. \frac{\vec{a} + \vec{b}}{2}) + \cos (\vec{k}. \frac{\vec{a} - \vec{b}}{2}) \right] K_{a/2\ b/2\ o}$$

$$\pm \left[\cos (\vec{k}. \frac{\vec{a} + \vec{b}}{2} + \vec{c}) + \cos (\vec{k}. \frac{\vec{a} - \vec{b}}{2} + \vec{c}) \right] K_{a/2\ b/2\ c}$$

$$+ \quad 2 \cos \vec{k}.\vec{b} \quad K_{obo}$$

en négligeant les couplages très faibles entre molécules distantes de a ou c par exemple.

Dans le cas du Pyrène (28) on a :

$$E'_j (\vec{k}) = \left(a_3^j K_{\tau 3} + a_4^j K_{\tau 4} \right) \left(\cos (\vec{k}. \frac{\vec{a} + \vec{b}}{2}) + \cos (\vec{k}. \frac{\vec{a} - \vec{b}}{2}) \right)$$

$$+ a_2^j K_{b2} \cos \vec{k}.\vec{b}.$$

$$+ a_1^j K_{c1} \cos \vec{k}.\vec{c}. +$$

$$+ a_4^j K_{(c+\tau)4} \cos (\vec{k}.\vec{c} + \frac{\vec{a} + \vec{b}}{2}) + \cos (\vec{k}.\vec{c} + \frac{\vec{a} - \vec{b}}{2})$$

$K_{\frac{a}{2}\frac{b}{2}o}$ est appelée intégrale d'échange et vaut

$$K_{\frac{a}{2}\frac{b}{2}o} = \langle \phi_1^\circ (1)\ \phi^\circ_{a/2\ b/2} (1) \mid H \mid \phi_1^f (2)\ \phi^f_{a/2\ b/2} (2) \rangle$$

où ϕ_i° est la fonction d'onde de la molécule i dans l'état fondamental et ϕ_i^f celle dans l'état triplet f.

Pour ce calcul, nous avons utilisé le fait que les fonctions d'onde cristallines sont des combinaisons linéaires de déterminants de Slater construits sur des fonctions des orbitales moléculaires. Toutes ces fonctions sont orthogonales entre elles ou seront orthogonolisées par la suite ; nous avons donc utilisé les règles de Slater pour déterminer les éléments de matrice.

Parmi toutes les intégrales de fonctions moléculaires obtenues, nous n'avons tenu compte que de celles où seulement deux molécules sont en jeu.

Cristal de pyrène

Projection normale le long de l'axe C (27)

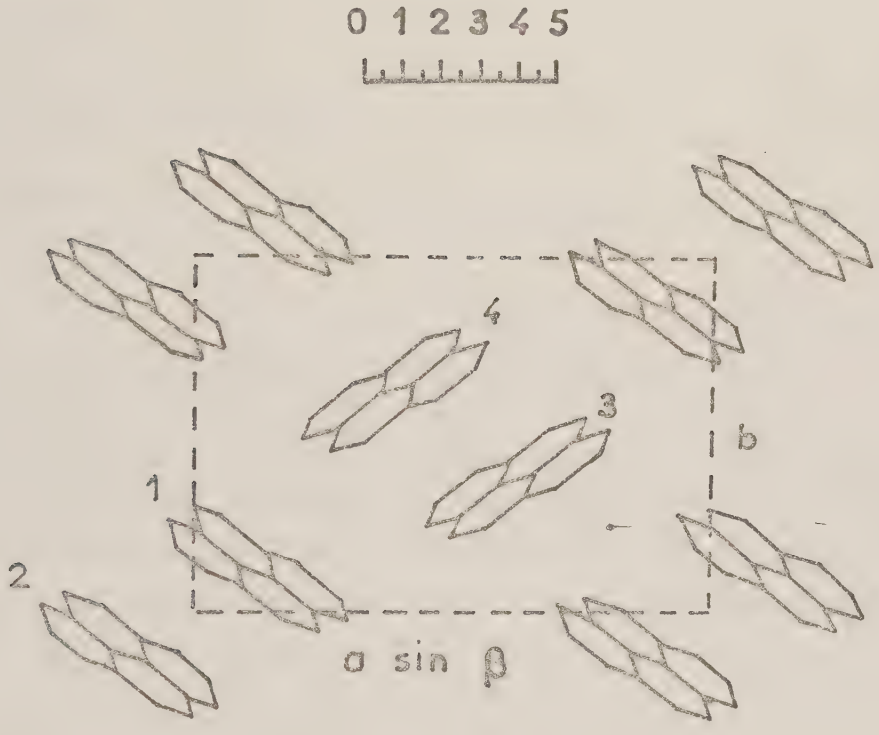


FIG 4

Ceci est justifié du fait de la dépendance exponentielle des intégrales avec les distances.

Par la suite, pour faciliter certains calculs, nous nous sommes placés dans le cas d'un dimère, pour étendre ensuite le résultat au cas du cristal.

2) Dédoublement de Davydov

Le dédoublement de Davydov est la distance entre les bandes d'énergie E_{Bu} et E_{Au} pour $\vec{k} = 0$, ce qui correspond à la différence d'énergie des deux raies d'absorption correspondantes.

$$D.S. = E_{Bu}(0) - E_{Au}(0) = E_{-}(0) - E_{+}(0).$$

Dans le cas du Pyrène, $D.S. = -4 \left(K_{\tau 4} - K_{\tau 3} + K_{c + \tau 4} \right)$

et dans les autres cas $D.S. = -8 \left(K_{(a/2,\ b/2,\ 0)} + K_{(a/2,\ b/2,\ c)} \right)$

V - CONTRIBUTION DES EXCITONS DE TRANSFERT DE CHARGE (C.T.)

Jusqu'à présent, nous n'avons considéré qu'un seul jeu de configurations de base correspondant à une molécule à l'état triplet, les autres étant dans leur état fondamental : cela conduit à construire des états quasi-stationnaires encore appelés excitons triplets de Frenkel. Nous appellerons cet état : "exciton triplet neutre".

Comme nous l'avons vu, plusieurs auteurs ont envisagé l'interaction entre cet état et des états construits sur des configurations de transfert de charge en se limitant à des transferts entre molécules plus proches voisines.

Les états de transfert de charge peuvent, en effet, être couplés avec les états de Frenkel (de même spin) et le poids de ce couplage sera du premier ordre en S recouvrement intermoléculaire. L'effet de perturbation, sur le niveau d'énergie des états de Frenkel, des différents états de transfert de charge ayant la bonne symétrie sera donc comparable à l'ordre de l'intégrale d'échange qui est aussi en S^2. Seul un calcul soigné peut indiquer si l'un ou l'autre de ces termes est prédominant et dans quels cas.

Comme nous l'avons déjà supposé, seules les interactions entre molécules plus proches voisines sont importantes. Aussi, parmi toutes les configurations de transfert de charge, nous ne considèrerons que celles où deux molécules voisines sont ionisées.

A) Energie d'une paire de charges

Pour déterminer approximativement le niveau d'énergie d'une paire de charges sur deux molécules voisines, on peut utiliser l'expression suivante :

$$E_{CT} = I - A + C + P$$

où I et A sont respectivement le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique de la molécule.

C est l'énergie coulombienne entre les ions positifs et négatifs formant la paire.

P est l'énergie de polarisation du cristal due à la paire.

Dans cette expression, si les potentiels d'ionisation des molécules sont bien connus, il n'en est pas de même des affinités électroniques.

Suivant les approximations faites pour calculer C et P, les valeurs obtenues sont assez différentes.

Choi et Al [15] ont discuté le choix de ces différentes valeurs.

On peut ainsi déterminer les niveaux C.T. à $\pm$ 0,5 près (voir tableau 2).

Malgré cette incertitude, le poids des configurations C.T. est déterminé avec une précision suffisante compte tenu de la précision des autres calculs comme nous le verrons plus loin.

Pour introduire les états C.T. dans notre calcul, nous avons fait une interaction de configuration par méthode de perturbation.

	Naphthalène	Anthracène	Tétracène	Pyrène
Energie d'ionisation	8,14	7,4	6,88	7,55
Affinité électronique	0,2	0,5	0,6	0,5
Energie coulombienne	- 2,44	- 2,4	- 2,4	- 2,25
Energie de polarisation	- 1	- 1	- 1	- 1,2
Energie du C.T.	4,3	3,3	2,9	3,6
Energie du niveau triplet le plus bas (cf tableau I)	2,63	1,83	1,25	2,1

Les unités sont en e.V.

TABLEAU II

ENERGIES UTILISEES POUR LES ETATS C.T.

B) Calcul de l'énergie en faisant intervenir les états C.T.

Nous prendrons les configurations de l'exciton C.T. où les ions positifs et négatifs sont situés sur deux molécules voisines. Il faut donc construire les différentes fonctions à symétrie adaptée possibles.

Nous noterons

$/ n\,q, n\,q >$ la fonction d'onde d'ordre zéro de l'exciton triplet neutre

$$/ n\,q, n\,q > = \phi^{f}_{nq} \prod_{\substack{n'q' \\ n'q' \neq nq}} \phi^{\circ}_{n'q'}$$

et $/ n\,q_1, m\,q_2 >$ la fonction d'onde d'ordre zéro de l'exciton C.T.

$$/ n\,q_1, m\,q_2 > = \phi^{+}_{nq_1} \phi^{-}_{mq_2} \prod_{\substack{n'q' \\ n'q' \neq nq_1 \\ n'q' \neq mq_2}} \phi^{\circ}_{nq}$$

où ϕ^{+} et ϕ^{-} sont respectivement les fonctions d'un ion positif et négatif.

Par la suite, nous nous plaçons dans le cas où le vecteur d'onde $\vec{k}$ est nul, ce qui est la situation expérimentale des études spectrales.

Pour obtenir les différentes fonctions à symétrie adaptée du cristal[15], le procédé est semblable à celui utilisé pour construire les fonctions des triplets neutres, qui sont obtenues à partir de la symétrie du cristal.

On les notera

$/ nq_1, mq_2, j >$ où j est la symétrie de la fonction d'onde.

Pour déterminer l'énergie du cristal, nous avons utilisé la technique des perturbations au deuxième ordre pour des fonctions orthogonales [29], le poids des états C.T. étant suffisamment faible.

Notre technique diffère de celle de Choi et Al [15] qui utilise le calcul des perturbations avec des fonctions d'onde non orthogonales. Par la suite, nous orthogonaliserons toutes les fonctions d'onde considérées, il nous est donc inutile d'utiliser le procédé de Choi et Al.

On obtient :

$$E^{j}(0) = E^{j}_{Tr}(0) + \sum_{\substack{mq,\ m_1\ q_1,\\ m_2\ q_2}} \frac{\left|\langle mq,\ mqj\ /\ H\ /\ m_1\ q_1,\ m_2\ q_2,\ j\rangle\right|^2}{E_{Tr} - E_{C.T.}}$$

Dans cette expression $E^{j}_{Tr}(0)$ est l'énergie des excitons triplets neutres de symétrie j. Dans le calcul du dénominateur la différence d'énergie entre les niveaux triplets de symétrie différente est négligeable devant la différence avec l'énergie des excitons C.T.

Comme dans le cas du calcul pour la configuration triplet neutre seule, nous avons utilisé les règles de Slater pour obtenir les différents éléments de matrice entre fonctions moléculaires et nous n'avons conservé que les intégrales moléculaires à deux centres moléculaires[29]. Ainsi seules interagissent les configurations C.T. et les configurations triplets neutres où la molécule excitée dans l'état triplet est la même que l'une des deux paires de molécules ionisées.

L'expression de l'énergie, après intervention de la perturbation, est semblable à celle obtenue dans le cas d'une seule configuration triplet neutre ; à l'intégrale d'échange K_{mq} entre les molécules O et mq, il faut rajouter un terme $K_{CT} = \dfrac{2\ B\ (mq)\ x\ C\ (mq)}{E_{Tr} - E_{CT}}$

L'expression détaillée des éléments de matrice B et C est donnée dans la réf (28).

Une évaluation rapide permet d'obtenir un ordre de grandeur du terme K_{CT} (21) :

$$K_{CT} = \frac{2\ I_t\ I_e}{E_{Tr} - E_{CT}}$$

où I_t et I_e sont les intégrales de transfert des trous et des électrons entre les deux molécules considérées. Il faut remarquer que le signe de l'intégrale de trou I_t est opposé à celui de l'intégrale électronique correspondante. Cette expression montre que le signe du D.S. est relié à celui des intégrales de transfert des charges.

Après avoir précisé la méthode utilisée pour orthogonaliser les fonctions, la validité des orbitales moléculaires prises pour faire les calculs numériques, nous discuterons des valeurs obtenues pour le D.S.

VI - PRINCIPALES ETAPES DU CALCUL

A) Orthogonalisation

Jusqu'ici, nous avons supposé les fonctions d'onde moléculaires orthogonales entre elles. En fait, si les fonctions des O.M. sont orthogonales pour une même molécule, elles ne le sont pas entre O.M. de molécules différentes. Pour les orthogonaliser, nous avons utilisé le procédé de Löwdin[29].

En fait, puisque nous avons négligé les interactions où plus de deux molécules entraient en jeu, il suffit d'orthogonaliser les O.M. entre les deux molécules considérées.

B) Fonctions d'onde moléculaire et atomique

Toutes les molécules considérées étant aromatiques, nous avons séparé les électrons Π des électrons σ, ces derniers sont supposés faire partie du "coeur" de la molécule.

Nous avons pris pour O.M. des combinaisons linéaires des orbitales 2pz des atomes de carbone.

On montre, en effet, l'influence négligeable des électrons σ [29].

Nous avons discuté des différents choix des fonctions atomiques et moléculaires [29]. Notre conclusion est que les différents choix possibles donnent une variation de 20 à 30 % des éléments de matrice, nous avons pris alors, pour des raisons de simplicité, d'une part les même O.A. dans l'état excité, ionisé et neutre ; ces O.A. sont des fonctions S.C.F. combinaisons linéaires de fonctions de Slater et, d'autre part, les O.M. sont calculées par la méthode de Hückel.

C) Calcul numérique des intégrales

Les intégrales moléculaires sont donc décomposées en intégrales atomiques.

Tous les auteurs, jusqu'à présent, ont négligé dans les calculs les intégrales atomiques à trois et quatre centres.

Nous avons fait tous les calculs avec les intégrales multicentriques et nos résultats montrent qu'il n'est pas justifié de négliger a priori les intégrales à trois et quatre centres [29, 30].

Ces intégrales étaient très difficiles à calculer en utilisant les fonctions atomiques S.C.F. combinaisons linéaires de fonction de Slater, nous avons pris des fonctions atomiques S.C.F. sour forme de lobe-gaussienne [30] : Ce qui permet d'obtenir des formes analytiques pour les intégrales multicentriques à calculer. Ces fonctions gaussiennes donnent des résultats semblables aux fonctinns de Slater dans le cas des intégrales atomiques à deux centres. [29]

Tous ces calculs numériques ont été faits sur une IBM 360 50-75. Dans les cas où les calculs d'intégrale étaient trop longs, nous avons utilisé certaines approximations (Mulliken ou de Sklar en prenant pour O.A. les fonctions d Slater). Nous avons toujours justifié ces approximations en comparant les résultats dans certains cas particuliers avec les calculs faits à l'aide des gaussiennes.

Nous exposerons plus en détail les calculs dans l'Annexe.

VII- DISCUSSION DES RESULTATS OBTENUS

Les tableaux III a et b montrent les résultats des intégrales d'échange obtenues dans les différents cas présentés.

Nous pouvons voir tout de suite l'importance de la contribution C.T. Alors que dans la fonction d'onde, le poids des états C.T. est de quelques % par rapport à celui des états triplets neutres, dans l'énergie

	I. Echange		Correction 1er ordre		Correction 2è ordre		Total correction		I. échange total	
	2 centres	Total (5)	2 centres	Total (5)	2 centres	Total (5)	2 centres	Total (5)	2 centres	Total (5)
Naphtalène (1)	+ 6,11	+ 0,95	- 1,81	- 0,10	+ 0,89	+ 1,32	- 0,92	+ 1,12	+ 5,19	+ 2,07
Anthracène (1)	+ 6,90	+ 2,39	- 2,27	- 3,15	+ 1,84	+ 1,87	- 0,43	- 1,28	+ 6,47	+ 1,11
Tétracène (1)	+ 6,33	- 1,46	- 1,70	- 3,07	+ 1,76	+ 1,76	+ 0,06	- 1,31	+ 6,39	- 2,77
Tétracène (2)	+ 6,93	+ 5,72	- 3,19	- 6,51	+ 3,49	+ 3,49	+ 0,39	- 3,02	+ 7,32	+ 2,70
Pyrène (3)	+ 0,59	+ 0,35	- 0,32	- 0,52	+ 0,33	+ 0,33	+ 0,01	- 0,19	+ 0,60	+ 0,16
Pyrène (4)	+ 0,27	+ 0,10	- 0,06	- 0,02	+ 0,03	+ 0,03	- 0,03	+ 0,01	+ 0,24	+ 0,09

Les unités sont en 10^{-4} e.V.

(1) Intégrales calculées entre les molécules situées à (0 0 0) et $(\frac{a}{2}\ \frac{b}{2}\ 0)$

(2) Intégrales calculées entre les molécules situées à (0 0 0) et $(\frac{a}{2}\ -\frac{b}{2}\ 0)$

(3) Intégrales calculées entre les molécules situées à (1) et (τ4) (voir fig. 4)

(4) Intégrales calculées entre les molécules situées à (1) et (τ3) (voir fig. 4)

(5) Intégrales calculées avec deux, trois et quatre centres.

TABLEAU III a

INTEGRALES D'ECHANGE

	Sans correction d'orthogonalité		Avec correction d'orthogonalité	
	2 centres	Total	2 centres	Total
Naphtalène (1)	+ 3,48	+ 6,84	+ 2,37	+ 4,74
Anthracène (1)	- 16,65	- 31,64	- 8,85	- 18,66
Tétracène (1)	- 18,48	- 31,46	- 9,94	- 20,78
Tétracène (2)	- 44,93	- 80,38	- 24,72	- 52,63
Pyrène (3)	- 2,56	- 4,60	- 1,45	- 2,90
Pyrène (4)	- 0,03	- 0,07	- 0,02	- 0,07

TABLEAU III b

(pour la légende, voir tableau IIIa)

CONTRIBUTION C.T. A L'INTEGRALE D'ECHANGE

leur poids est une à deux fois plus important.

Dans tous les calculs précédents, nous n'avons tenu compte que des seules configurations d'excitons C.T. correspondant à l'énergie la plus basse. On notera l'exciton C.T. correspondant ($m^{+R/2}\ n^{-R/2+1}$) où m est la molécule ionisée positivement, R/2 étant la plus haute orbitale occupée, n est la molécule ionisée négativement, R/2+1 étant la première orbitale vide.

Si l'on considère un C.T. tel que ($m^{+R/2}\ n^{-j'}$) ou ($m^{+j}\ n^{-R/2+1}$) où j' est différent de R/2+1 et j différent de R/2, le calcul du poids de ces états dans la fonction orbitale montre qu'il n'intervient plus d'intégrales à un électron et que les intégrales à deux électrons apparaissant sont faibles devant celles qui interviennent dans le calcul pour le C.T. ($m^{+R/2}$, $n^{-R/2+1}$). D'autre part, le poids des configurations $m^{+j}\ n^{-j}$ est nul.

Il faut remarquer également que le poids des états triplets supérieurs dans le triplet fondamental que nous étudions est négligeable par rapport au poids des états C.T. En effet, l'intervention des états triples supérieurs est due soit au couplage spin-orbite qui est très faible [22], soit à un double couplage intermoléculaire qui est lui aussi négligeable.

Ceci justifie, en plus des considérations d'énergie, le fait de n'avoir tenu compte que des configurations excitons C.T. ($m^{+R/2}\ n^{-R/2+1}$).

Les résultats numériques montrent également dans le calcul de l'intégrale d'échange des triplets neutres, l'importance des corrections de non orthogonalité du premier et du deuxième ordre.

A) Forme de bande

Les configurations C.T. interviennent donc dans la forme de bande. On peut remarquer que l'anisotropie entre les directions cristallines dans le plan (ab) d'une part et dans la direction c d'autre part n'est pas changée par l'intervention des états C.T.

Dans le plan (ab) également, les intégrales d'échange sont du même ordre de grandeur dans la direction $\vec{b}$ et dans la direction $\frac{\vec{a}+\vec{b}}{2}$, l'anisotropie dans (ab) est donc très faible.

B) Probabilité de transfert

Quel que soit le modèle choisi pour décrire le transfert de l'excitation triplet, modèle de bande ou modèle par saut, l'intégrale de transfert intervient dans la probabilité de passage de l'excitation entre deux molécules. On voit donc l'importance des états C.T. dans cette probabilité.

C) Dédoublement de Davydov

Le résultat théorique de la différence d'énergie entre les états cristallins de symétrie Bu et Au ne suffit pas pour faire une comparaison avec l'expérience. Il faut en effet relier les différents états aux niveaux d'énergie des raies des spectres obtenues pour différentes polarisations de la lumière.

Hochstrasser [31] a montré que les états Bu et Au n'étaient pas obtenus en général avec une seule polarisation. Le rapport des intensités de chacun des pics correspondant aux états Au et Bu pour chaque polarisation s'exprime en fonction des seuls paramètres géométriques du cristal.

A l'aide de l'expression des rapports d'intensité, nous avons déterminé les signes des dédoublements de Davydov. Le tableau 4 montre les résultats obtenus pour les différentes approximations faites dans le calcul et pour les deux états triplet neutre et exciton C.T.

On peut remarquer qu'un premier calcul simple, consistant à ne considérer que la contribution des excitons C.T., sans faire de correction de non-orthogonalité et en ne tenant compte que des intégrales atomiques à deux centres, donne un bon ordre de grandeur du dédoublement.

Cependant, la correction due à l'orthogonalisation augmente quand on passe du Naphtalène à l'Anthracène.

Il paraît nécessaire, pour faire un calcul plus précis, de tenir compte des intégrales multicentriques et de l'orthogonalisation.

Un calcul du D.S. dans un cristal de Pyrazine, cristal aza-aromatique, fait dans le laboratoire [32] avec les mêmes approximations que les nôtres,

	Naphthalène		Anthracène		Tétracène		Pyrène	
	2 centres	Total	2 centres	Total	2 centres	Total	2 centres	Total
Contribution à l'I. échange	- 48,88	- 7,60	- 55,20	- 19,12	- 53,04	- 17,04	+ 0,60	- 0,40
Contribution à l'I. échange*	- 41,52	- 16,56	- 51,76	- 8,88	- 51,12	+ 0,28	+ 0,08	+ 0,56
Contribution C.T.	- 27,84	- 54,72	+133,20	+ 253,12	+ 253,54	+ 447,36	+ 8,64	+ 14,96
Contribution C.T.*	- 18,96	- 37,92	+ 70,80	149,28	+ 138,64	293,64	+ 4,96	+ 9,28
Total	- 76,72	- 62,32	78,00	234,00	+ 200,50	+ 430,32	9,22	14,56
Total*	- 60,48	- 54,48	+ 19,04	140,40	87,52	+ 293,92	5,04	9,84

* avec corrections d'orthogonalité.
Les unités sont en 10^{-4} e.V.

TABLEAU IV - DEDOUBLEMENT DE DAVYDOV

montre également un bon accord en grandeur et en signe avec le résultat expérimental. Ce dernier vaut + 6,4 cm^{-1}, le calcul donne une valeur d'environ + 10 cm^{-1}.

De plus, une étude cristallographique de la structure du cristal d'Anthracène à 90°K [24] nous a permis de calculer le D.S. à cette température. Celui-ci garde le même signe, mais double de grandeur entre 300 et 90° K.

Cette augmentation du D.S. quand la température diminue serait en accord avec les résultats expérimentaux [8] à 300°K et [3] à 4,2°K. Par contre, notre résultat est en désaccord avec le travail de Durocher et Al[9]. Ils ont montré dans une étude du D.S. en fonction de la température, que celui-ci diminuait entre 350 et 250° K puis augmente jusqu'à 100°K.

Il paraît difficile de conclure sur ce désaccord, les résultats expérimentaux étant insuffisants autant pour la structure des cristaux à basse température que pour l'étude des D.S. en fonction de la température.

D'autre part, nous n'avons pas considéré la forme des raies et leur variation avec la température, le modèle choisi pour décrire le cristal ne tenant pas compte de ces facteurs.

Récemment, plusieurs auteurs[33, 34] ont présenté un modèle pour donner une interprétation de ces phénomènes. Ils ont étudié, dans les cristaux moléculaires, l'interaction des excitons de Frenkel avec les phonons optiques du réseau.

Deux modes de couplage sont envisagés simultanément : la déformation du réseau autour de la molécule excitée et la modulation du transfert de l'excitation électronique. Le premier mode est considéré comme fort et introduit dans l'hamiltonien de base, le deuxième est traité par perturbation. Les résultats du calcul sont ensuite donnés dans diverses approximations à haute et basse température. Ils sont encore éloignés d'une description elle-même mal connue de la forme de raie avec la température. Davantage de travaux théoriques et expérimentaux sont nécessaires dans ce domaine.

ANNEXE

I. CALCUL DES INTEGRALES D'ECHANGE

L'intégrale d'échange s'écrit :

$$K_{mn} = - < u_m^{R/2}(1)\, u_n^{R/2}(1) \,/\, u_m^{R/2+1}(2)\, u_n^{R/2+1}(2) > \quad (1)$$

En décomposant les fonctions moléculaires u_m en fonctions atomiques w_i, on obtient :

$$K_{mn} = - C_a^{R/2}\, C_b^{R/2}\, C_c^{R/2+1}\, C_d^{R/2+1} < w_a^m\, w_b^n \,/\, w_c^m\, w_d^n > \quad (2)$$

où $- C_a^{R/2}$ est le coefficient de Hückel de la dernière orbitale atomique pleine R/2 de l'atome a ;
les atomes a et b appartiennent à la molécule m et les atomes c et d à la molécule n.

Pour calculer cette intégrale à deux, trois et quatre centres atomiques, nous avons utilisé pour les fonctions w_i, les fonctions S.C.F. lobe-gaussiennes des orbitales 2pz des atomes de carbone [36].

Ces fonctions sont la somme de cinq fonctions du type :

$$\phi = \frac{1}{N} \left(\frac{2a}{\Pi}\right)^{3/4} \left(\exp\left(-ar_1^2\right) - \exp\left(-ar_2^2\right)\right)$$

où N est la constante de normalisation,
r_1 et r_2 sont les distances à partir des points 1 et 2 équidistants de part et d'autre du centre de l'atome de carbone,
la droite 1,2 étant perpendiculaire au plan de la molécule(2pz).
Les valeurs de a et de N sont données dans le tableau A1.

Le programme permettant de calculer cette intégrale est écrit en Fortran IV.

Ce programme peut se décomposer en trois parties :

1) La première partie de ce programme qui sera commune à tous les programmes de calcul d'intégrales, consiste à déterminer les distances entre les atomes des deux molécules considérées. Excepté le cas du Tétracène, les données géométriques sont réduites :

1. aux coordonnées des atomes de la molécule centrale

2. aux matrices représentant les opérations de rotation du groupe d'échange

3. à une matrice colonne représentant l'opération de translation nécessaire pour obtenir la molécule considérée à partir de la molécule centrale.

Le Tétracène n'étant pas monoclinique, les deux molécules de la maille élémentaire ne sont pas reliées par une opération de symétrie du cristal, il faut donc, dans ce cas, donner deux séries de coordonnées atomiques correspondant respectivement à la molécule centrée en (00 0) et en (a/2 b/2 0).

Dans le cas du Naphtalène, de l'Anthracène et du Tétracène, nous avons pris la convention de numéroter de 1 à 11 les molécules déduites de la molécule 1 par une translation pure et de 12 à N les molécules déduites de la molécule 1 par rotation puis translation.

Pour le Pyrène qui a quatre molécules par maille, il faut ajouter aux opérations précédentes, l'opération d'inversion par rapport au centre de la maille pour les molécules avec un numéro pair.

2) Après le calcul des distances interatomiques, le programme commence le calcul des intégrales atomiques à deux, trois puis à quatre centres.

Tout d'abord, pour réduire le nombre d'intégrales atomiques à calculer, nous avons utilisé la symétrie des coefficients de Hückel.

Dans le cas des intégrales à trois centres, on peut remarquer qu'à chaque terme de la somme (2) donnant l'intégrale d'échange :

$$C_a^{R/2}\ C_b^{R/2}\ C_c^{R/2+1}\ C_b^{R/2+1} < w_a^m\ w_b^n / w_c^m\ w_b^n >$$

Coefficients	216.6789	208.0584	62.7606	9.2113	1
Exposants ($\AA^{-2}$)	0.4342	1.4790	5.1080	18.1109	68.0800
Origines x 10^{-2} Å	5.2391	4.4770	3.9690	3.4239	3.1275
Coefficient de normalisation	0.5654				

TABLEAU A 1a

Coefficients pour les fonctions lobe-gaussiennes

(cf. J.L. Whitten, J. Chem. Phys., 44, 359 (1966))

Coefficients	Exposants (unités atomiques)	Exposants ($\AA^{-1}$)
0,01090	6,3438	11,9852
0,23563	2,5873	4,8881
0,57773	1,4209	2,6844
0,24756	0,9554	1,8050

TABLEAU A 1b

Coefficients et exposants de la fonction S.C.F. Combinaison linéaire de fonctions de Slater

(cf. E. Clementi, C.C.J. Roothaan and Y. Yoshimine, Phys. Rev., 127 1618 (1962)).

TABLEAUX A 1

Fonctions d'ondes S.C.F. pour l'atome de carbone ($2s^2 2p^2\ ^3p$).

on peut associer un autre terme :

$$C_a^{R/2+1}\ C_b^{R/2+1}\ C_c^{R/2}\ C_b^{R/2} \quad < w_a^m\ w_b^n \ /\ w_c^m\ w_b^n >$$

les intégrales atomiques figurant dans ces deux termes étant identiques.

On élimine ainsi de la somme tous les termes tels que :

$$C_a^{R/2}\ C_c^{R/2+1} = -\ C_a^{R/2+1}\ C_c^{R/2}$$

et on ne calcule qu'une fois puis on double les termes tels que :

$$C_a^{R/2}\ C_c^{R/2+1} = C_a^{R/2+1}\ C_c^{R/2}$$

Ceci se traduit dans le programme par le test suivant : pour a<c (a et c sur la même molécule), on calcule $S = C_a^{R/2}\ C_c^{R/2+1} + C_c^{R/2} C_a^{R/2+1}$, si $|S| > 10^{-4}$, on calcule les intégrales atomiques, la somme totale étant ensuite doublée.

Dans le cas des intégrales à quatre centres, le procédé utilisé est semblable ; le programme calcule $S_1 = C_a^{R/2}\ C_b^{R/2}\ C_c^{R/2+1}\ C_d^{R/2+1}$ $S_2 = C_a^{R/2+1}\ C_b^{R/2+1}\ C_c^{R/2}\ C_d^{R/2}$ et $S = S_1 + S_2$, le test devient : Si $|S| > 10^{-8}$, on calcule les intégrales, et on double le résultat.

Le calcul est fait séparément pour les intégrales à deux, trois et quatre centres, dans chacun des cas il est semblable.

Après avoir éliminé par les tests précédents les termes qui s'annuleront dans le cumul final, il y a un classement des "distances tests". Nous appelons "distances tests" des distances qui caractérisent les intégrales atomiques ; ces dernières varient très grossièrement de façon inversement proportionnelle à ces distances, car évidemment ces distances ne tiennent pas compte de l'orientation angulaire des O.A.

Dans le cas des intégrales à deux centres, cette distance est évidemment la distance interatomique.

Pour les intégrales à trois centres, cette distance est le périmètre du triangle dont les sommets sont les atomes figurant dans l'intégrale.

Pour les intégrales à quatre centres, nous avons pris la somme des distances entre les paires d'atomes portant le même électron dans l'intégrale.

Nous avons utilisé ces "distances tests" pour limiter le nombre d'intégrales à calculer. Seules sont calculées les intégrales à deux centres dont la distance test est inférieure à 8 Å, pour les intégrales à trois centres cette distance limite est de 21 Å et pour les quatre centres elle est de 11 Å.

Le classement de ces distances donne ensuite l'ordre dans lequel sont calculées les intégrales d'échange. Ceci permet de voir aisément les intégrales atomiques importantes dans le résultat final et de justifier les limites prises pour les distances tests.

Un sous-programme traite des intégrales atomiques pour des fonctions atomiques lobe-gaussiennes.

Ces intégrales s'expriment sous forme analytique assez simple [37] ; mais une fonction atomique lobe-gaussienne 2pz étant une combinaison linéaire de 10 gaussiennes, chaque intégrale atomique se décompose en 10^4 intégrales.

En fait, dans le cas du calcul d'intégrales d'échange, il suffit d'utiliser, pour chaque fonction atomique, quatre gaussiennes (2 lobes), correspondant aux plus faibles exposants. Dans le tableau A 2, nous pouvons comparer les résultats de calculs faits pour 4 et pour 10 gaussiennes.

3) Chaque intégrale atomique est ensuite multipliée par les coefficients de Hückel correspondants qui sont des données du programme.

Ce programme est passé sur IBM 360-50-75 sauf dans le cas du Pyrène où il est passé sur une 6.600 C.D.C.

Par exemple, le temps de calcul pour une intégrale d'échange entre deux molécules de Naphtalène est d'environ 10' et de Tétracène d'environ 1 h. 10 ' sur une 360-50-75 ; pour le Pyrène, le temps est d'environ 2' sur une 6.600 C.D.C. ; ce temps varie suivant les molécules considérées.

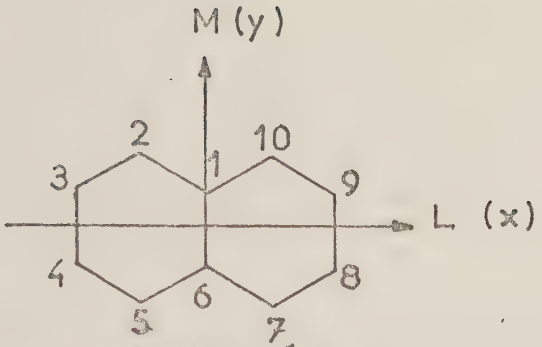
Nombre de "lobe-gaussienne"	I. ECHANGE		
	<55/11> (1)	<55/24> (1)	<57/53> (1)
1	$0,089\ 10^{-1}$	$0,115\ 10^{-2}$	$0,389\ 10^{-3}$
2	$0,269\ 10^{-1}$	0,270	$0,880\ 10^{-3}$
3	$0,288\ 10^{-1}$	0,283	0,920
4	$0,289\ 10^{-1}$	0,284	0,922
5	$0,289\ 10^{-1}$	0,284	$0,922\ 10^{-3}$

Les unités sont en e.V.

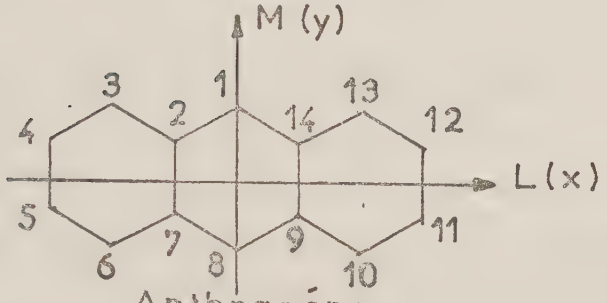
(1) <kl/mn> est l'intégrale d'échange atomique telle que les atomes k et l sont situés sur la molécule (0 0 0) d'un cristal de Naphtalène et les atomes l et n sont situés sur la molécule $(\frac{a}{2}\ \frac{b}{2}\ 0)$ d'un cristal de Naphtalène.
(voir fig. A1)

TABLEAU A 2

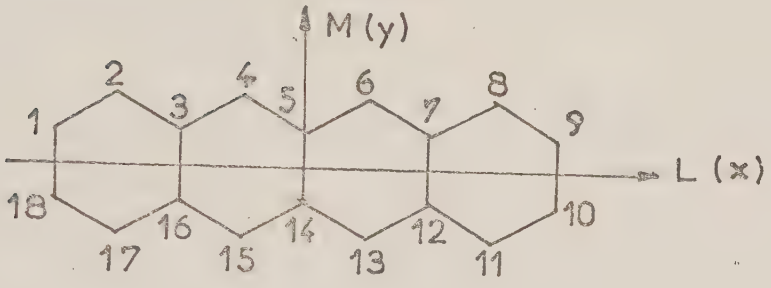
VALEURS DE L'INTEGRALE D'ECHANGE POUR
DIFFERENTS NOMBRES DE "LOBE-GAUSSIENNES"



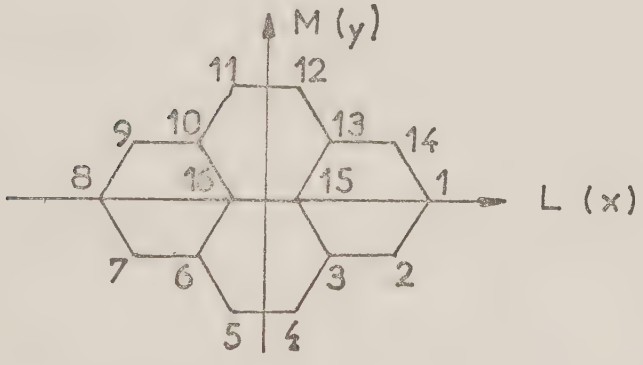
Naphtalène



Anthracène



Tétracène



Pyrène

FIG A1

II. CALCUL DES INTEGRALES HYBRIDES ET DU POTENTIEL G.M.S.

Dans tous nos calculs, les intégrales hybrides interviennent d'une part dans l'expression des éléments de matrice B et C donnant le poids des excitons C.T., et d'autre part dans les corrections de non-orthogonalité de l'intégrale d'échange triplet neutre.

A) Calcul des éléments de matrice B et C avec des intégrales atomiques à deux centres

Un programme permettant un calcul rapide sur une IBM 11-30 (15 minutes environ) donne les différents termes intervenant dans les éléments de matrice B et C dans le cas d'un calcul d'intégrales atomiques à deux centres et sans correction de non-orthogonalité. Ceci permet d'avoir rapidement une ordre de grandeur du D.S. Nous avons alors utilisé pour les fonctions 2pz des atomes de carbone, les fonctions S.C.F. combinaisons linéaires de quatre fonctions de Slater[38]. (Tableau A 1b)

- La première partie de ce programme consiste toujours à déterminer les distances interatomiques.

- Dans la deuxième partie, se fait le calcul des intégrales atomiques. Pour simplifier ce calcul, nous avons décomposé chaque intégrale en une somme de produits d'un facteur géométrique et d'une intégrale ne dépendant que de la distance interatomique.

1) Intégrale hybride

L'expression de l'intégrale atomique hybride est dans l'équation A 22 réf (21).

Les intégrales de base ont été tabulées [39] et pour des distances interatomiques comprises entre 3 et 6 Å, nous les avons approchées par une exponentielle. On a

$$\langle P_+ P_+ / P_+ P_+ \rangle = 0{,}2790 \quad \exp \left[- 1{,}6978 \, (r - 3{,}1752) \right] \qquad (3)$$

$$\langle P_+ P_- / P_+ P_- \rangle = 0{,}0130 \quad \exp \left[- 1{,}8880 \, (r - 3{,}1752) \right] \qquad (4)$$

$$\langle P_z P_z / P_+ P_+ \rangle = 0{,}2844 \quad \exp \left[- 1{,}6947 \, (r - 3{,}1752) \right] \qquad (5)$$

$$\langle P_z P_+ / P_z P_+ \rangle = 0{,}0184 \quad \exp \left[- 1{,}8340 \, (r - 3{,}1752) \right] \qquad (6)$$

$$\langle P_+ P_+ / P_z P_z \rangle = 0{,}5874 \quad \exp \left[- 1{,}4235 \, (r - 3{,}7044) \right] \qquad (7)$$

$$\langle P_z P_+ / P_- P_z \rangle = 0{,}0144 \quad \exp \left[- 1{,}6408 \, (r - 3{,}7044) \right] \qquad (8)$$

$$\langle P_z P_z / P_z P_z \rangle = 0{,}6424 \quad \exp \left[- 1{,}4041 \, (r - 3{,}7044) \right] \qquad (9)$$

Ces valeurs sont calculées en e.V. avec la distance interatomique r en Å.

2) Intégrale du potentiel G.M.S.

Une décomposition semblable peut se faire pour les intégrales à un électron du potentiel G.M.S. (voir l'annexe III, réf. 40) et on peut également remplacer les intégrales de base par des exponentielles.

$$S_{ij} = - 1{,}1114 \quad \exp \left[- 1{,}7064 \, (r - 3) \right] \qquad (10)$$

$$C_{ij} = - 0{,}4321 \quad \exp \left[- 1{,}9407 \, (r - 3) \right] \qquad (11)$$

Ces valeurs sont en e.V., r étant en Å.

3) Intégrale d'échange

Nous avons également mis dans ce programme le calcul de l'intégrale d'échange des triplets neutres. La décomposition de cette intégrale est dans l'équation A 23, réf. 21. Les intégrales de base ont également été tabulées en fonction de la distance [39]. Nous avons donc :

$$\langle P_+ P_+ / P_- P_- \rangle = 0{,}5464\ 10^{-2} \exp\left[-3{,}348\ (r-3{,}1752)\right] \quad (12)$$

$$\langle P_+ P_- / P_- P_+ \rangle = 0{,}0531\ 10^{-2} \exp\left[-3{,}361\ (r-3{,}1752)\right] \quad (13)$$

$$\langle P_+ P_z / P_- P_z \rangle = 0{,}8165\ 10^{-2} \exp\left[-3{,}100\ (r-3{,}1752)\right] \quad (14)$$

$$\langle P_+ P_z / P_z P_+ \rangle = 0{,}4899\ 10^{-2} \exp\left[-3{,}035\ (r-3{,}1752)\right] \quad (15)$$

$$\langle P_+ P_+ / P_z P_z \rangle = 2{,}9937\ 10^{-2} \exp\left[-3{,}066\ (r-3{,}1752)\right] \quad (16)$$

Si $r < 3{,}8$ Å $\langle P_z P_z / P_z P_z \rangle = 13{,}858\ 10^{-2} \exp\left[-2{,}4964\ (r-3{,}1752)\right]$ (17)

Si $r > 3{,}8$ Å $\langle P_z P_z / P_z P_z \rangle = 2{,}7222\ 10^{-2} \exp\left[-2{,}6891\ (r-3{,}8102)\right]$ (18)

- La troisième partie du programme consiste à multiplier chaque intégrale par les coefficients de Hückel correspondants qui sont des données du programme et à cumuler les résultats.

B) Intégrales hybrides multicentriques

Pour calculer les intégrales hybrides multicentriques, l'utilisation des fonctions atomiques lobe-gaussiennes paraissait commode.

Le programme est semblable à celui permettant d'obtenir les intégrales d'échange multicentriques, la forme analytique de ces intégrales étant très semblable [37].

Cependant, pour obtenir une valeur correcte de ces intégrales, il faut utiliser 6 lobe-gaussiennes pour chaque fonction atomique [43] (au lieu de 4 pour les intégrales d'échange), le temps de calcul devient ainsi nettement plus long.

Afin de réduire de façon importante ce temps, nous avons dû faire le calcul sous une autre forme :

1) Dans le cas des intégrales à deux centres, nous avons repris, pour fonctions atomiques, les fonctions S.C.F. combinaisons linéaires de quatre fonctions de Slater (tableau A 1), le calcul est donc le même que celui du programme précédent.

2) Parmi les intégrales à trois centres, nous avons distingué deux types :

- Les intégrales du premier type :

$$\langle w_a^m(1)\, w_b^n(1) / w_c^n(2)\, w_c^n(2)\rangle$$

sont telles que dans la partie dépendante de l'électron 1, les deux fonctions sont centrées sur les atomes a et b situés sur deux molécules m et n différentes. Nous avons dans ce cas utilisé l'approximation suivante :

$$\langle w_a^m(1)\, w_b^n(1) / w_c^n(2)\, w_c^n(2) =$$

$$\langle w_a^m(1)\, w_b^n(1) / w_b^n(2)\, w_b^n(2)\rangle \times \frac{|m\,b|}{|m\,c|} \qquad (19)$$

où m est le milieu de la distance interatomique a b.

- Pour les intégrales

$$\langle w_a^m(1)\, w_b^n(1) / w_b^n(2)\, w_c^n(2)\rangle$$

dont la partie dépendante de l'électron 2 est telle que les fonctions sont centrées sur deux atomes différents b et c situés sur la même molécule, l'approximation de Mulliken est valable, les w_i étant les fonctions 2pz des atomes de carbone.

Cette approximation s'écrit :

$$w_a(1)\, w_b(1) = \frac{1}{2} S_{ab} \left[w_a^2(1) + w_b^2(1) \right]$$

où S_{ab} est le recouvrement entre les O.A. considérées des atomes a et b.

On a donc :

$$\langle w_a^m(1)\, w_b^n(1) / w_b^n(2)\, w_c^n(2) =$$

$$\frac{S(b,c)}{2} \left[\langle w_a^m(1)\, w_b^n(1) / w_b^n(2)\, w_b^n(2)\rangle + \langle w_a^m(1)\, w_b^n / w_c^n(2)\, w_c^n(2) \right] \qquad (20)$$

où S(b,c) est l'intégrale de recouvrement entre les orbitales 2pz des atomes b et c

$$S(b,c) = \langle w_b^n / w_c^n \rangle$$

La deuxième terme de la somme ayant déjà été calculé par l'approximation précédente.

3) Pour les intégrales à quatre centres, on utilise également l'approximation de Mulliken :

$$\langle w_a^m(1)\, w_b^n(1)/w_c^n(2)\, w_d^n(2)\rangle = \frac{S(c,d)}{2}\left[\langle w_a^m(1) w_b^n(1)/w_c^n(2) w_c^n(2)\rangle + \langle w_a^m(1)\, w_b^n(1)/w_d^n(2) w_d^n(2)\rangle\right] \qquad (21)$$

L'évaluation des intégrales par l'approximation de Mulliken implique le calcul des intégrales de recouvrement entre atomes d'une même molécule.

Pour ce faire, nous avons utilisé pour fonction atomique une seule fonction de Slater, les distances en jeu étant faibles.

$$\text{On a } w = (\vec{n}.\vec{r})\,\left(\frac{\alpha^5}{\Pi}\right)^{1/2} e^{-\alpha r} \qquad (22)$$

où $\vec{n}$ est la normale au plan de la molécule, et $\alpha = 3{,}07\ \mathring{A}^{-1}$.

Dans ce cas, l'expression de l'intégrale de recouvrement entre atomes a une forme analytique simple [41].

$$\langle w_a/w_b\rangle = e^{-\rho}\left(\frac{\rho^3}{15} + \frac{2}{5}\rho^2 + \rho + 1\right) \qquad (23)$$

où $\rho = \alpha r$

Ces différentes approximations permettent de faire le calcul des intégrales hybrides avec les O.A. combinaisons linéaires de fonctions de Slater. Nous les avons donc utiliséesdansle programme. Celui-ci a quatre parties.

- La première partie consiste toujours à déterminer les distances interatomiques.
- La deuxième partie calcule les intégrales de recouvrement entre atomes d'une même molécule et également entre les atomes des deux molécules considérées. Ces dernières sont également approchées par des exponentielles [40].

- La troisième partie calcule les intégrales hybrides à deux, trois et quatre centres.

. Les intégrales à deux centres sont obtenues de la même manière que dans le programme précédent (eq (3) à (9)).

. Les intégrales à trois centres du type $\langle w_a^m \; w_b^n / w_c^n \; w_c^n \rangle$ sont calculées, à partir des intégrales à deux centres correspondantes, par l'approximation donnée dans l'éq. (19).

. Les autres intégrales à trois centres et les intégrales à quatre centres sont calculées par l'approximation de Mulliken, à partir des intégrales à deux et trois centres déterminées précédemment.

- La quatrième partie exécute

1 - le cumul des intégrales atomiques en les multipliant par les coefficients de Hückel correspondants,

2 - dans le seul cas du calcul des intégrales intervenant dans les corrections d'orthogonalité de l'intégrale d'échange, on détermine des produits tels que

$$\langle u_m^{R/2} \; u_m^j \; / \; u_m^{R/2+1} \; u_n^{R/2+1} \rangle \; S_{mj,nR/2}$$

où $S_{mj,nR/2}$ est le recouvrement entre les orbitales j et R/2 des molécules m et n respectivement.

Ces produits sont ensuite cumulés pour les différentes orbitales j, j variant de 1 à R/2+1.

La comparaison entre les intégrales hybrides obtenues avec ces approximations et celles obtenues avec un calcul complet fait à l'aide de gaussiennes, montre la validité des calculs précédents (voir tableau A 3).

Le temps de calcul de ce programme est de 3' environ pour l'Anthracène, 9' pour le Tétracène sur une I.B.M. 360-50/75.

III. INTEGRALE DE COULOMB

Les intégrales de Coulomb n'intervenant que dans les corrections de non-orthogonalité, nous avons utilisé, pour les calculer, des approximations assez importantes.

	I. HYBRIDES	
	(1)	(2)
<5 1/6 6> (3)	0,299	0,334
<5 1/2 2>	0,309	0,313
<5 6/2 2>	0,141	0,131
<4 1/2 2>	0,142	0,146
<6 2/1 1>	0,087	0,093
<5 4/1 1>	0,044	0,039
<1 2/1 2>	0,003	0,003

Les unités sont en e.V.

(1) Calcul complet de l'intégrale hybride avec des O.A. sous forme lobe-gaussienne

(2) Calcul des intégrales hybrides avec les approximations de Slater et de Mulliken ;

Pour comparer avec (1), les intégrales à deux centres ont été calculées avec des O.A. sous forme gaussienne, ainsi que les intégrales de recouvrement.

(3) <k 1/m n > est l'intégrale atomique telle que l'atome k est situé sur la molécule (0 0 0) d'un cristal de Naphtalène et les atomes 1, m et n sont situés sur la molécule $(\frac{a}{2}\ \frac{b}{2}\ 0)$ d'un cristal de Naphtalène (voir fig. A1).

TABLEAU A 3

	I. COULOMB	
	Calcul complet (1)	(2)
<1 1 / 1 1>	2,66	2,62
<1 1 / 2 2>	2,72	2,69
<1 1 / 2 1>	0,84	0,82
<1 2 / 2 3>	0,27	0,26
<1 2 / 3 4>	0,23	0,23

Les unités sont en e.V.

(1) Calcul complet

(2) Calcul avec des approximations

<k 1/m n > est une intégrale atomique telle que les atomes k et 1 sont situés sur la molécule (0 0 0) du cristal de Naphtalène et les atomes m et n sont situés sur la molécule $(\frac{a}{2}\ \frac{b}{2}\ 0)$ du cristal de Naphtalène.

TABLEAU A 4

Les intégrales à deux centres sont obtenues en supposant les densités de charge des deux orbitales atomiques 2pz (carré des coefficients de Hückel des orbitales correspondantes) ponctuelles et localisées sur les atomes.

Les intégrales à trois et quatre centres ont été calculées par l'approximation de Mulliken.

La comparaison de ces résultats avec les calculs complets montre que la valeur obtenue est suffisamment bonne vis-à-vis de la précision d'autres évaluations (tableau A 4).

IV. INTEGRALES INTRAMOLECULAIRES

Pour ces intégrales, nous avons pris pour les O.A. une seule fonction de Slater, les distances en jeu étant petites, cette fonction approche bien les fonctions S.C.F. combinaisons de quatre fonctions de Slater.

On a $w = (\vec{n}.\vec{r}) \left(\frac{\alpha^5}{\Pi} \right)^{1/2} e^{-\alpha r}$

où $\vec{n}$ est la normale au plan de la molécule, et $\alpha = 3{,}07\ \mathring{A}^{-1}$.

Dans ce cas, la forme analytique de ces intégrales a été donnée par Roothan [41]. On a

$$\langle w_a\, w_a / w_a\, w_a \rangle = e^2\alpha \times 0{,}3914 = 17{,}3024 \text{ e.V.}$$

et $$\langle w_a\, w_a / w_b\, w_b \rangle = e^2\alpha \left[\frac{1}{\rho} - \frac{3}{\rho^3} + \frac{20{,}25}{\rho^5} - e^{-2\rho} \right.$$

$$\left(\frac{20{,}25}{\rho^5} + \frac{40{,}5}{\rho^4} + \frac{37{,}5}{\rho^3} + \frac{21}{\rho^2} + \frac{8{,}5}{\rho} + 3{,}008584 + 1{,}01719\,\rho \right.$$

$$\left. \left. + \; 0{,}289434\rho^2 + 0{,}055924\rho^3 + 0{,}005357\rho^4 \right) \right]$$

Les autres intégrales à trois et quatre centres sont calculées par l'approximation de Mulliken. La contribution des intégrales à trois et quatre centres, dans ce cas, est faible, nous l'avons négligée dans le cas du Tétracène et du Pyrène.

V. RESULTATS NUMERIQUES

Les valeurs des intégrales moléculaires apparaissant dans les éléments de matrice B et C donnant la contribution des excitons C.T. sont dans les tableaux A 5a, b, c, correspondant au Naphtalène, à l'Anthracène, au Tétracène (pour les molécules $\left(\frac{a}{2}\,\frac{b}{2}\,0\right)$ et $\left(\frac{a}{2}\,-\frac{b}{2}\,0\right)$ et au Pyrène.

Les tableaux A 6 donnent les intégrales intervenant dans le calcul de l'intégrale d'échange des triplets neutres.

Nous donnons également les valeurs des coefficients de Hückel du Tétracène et du Pyrène dans les tableaux A 7, ceux du Naphtalène sont dans le tableau 1 A, réf. 44 et ceux de l'Anthracène dans le tableau 2, réf. 40.

	2 centres		Total		2 centres		Total	
	m n o τ	m n τ o	m n o τ	m n τ o	m n o τ	n m τ o	m n o τ	n m τ o
$\langle u_m^{R/2} / V_n^{GMS} / u_n^{R/2} \rangle$	- 29,86		- 39,30		- 81,98	- 81,98	- 93,05*	
$\langle u_m^{R/2+1} / V_n^{GMS} / u_n^{R/2+1} \rangle$	- 54,62		- 52,46*		+ 118,70	+ 118,70	+ 124,79*	
$\langle u_m^{R/2} / \sum_{s=1}^{R/2} K_n^s / u_n^{R/2} \rangle$	+ 116,42	+ 119,11	230,67	268,23	+ 222,04	+ 219,48	484,09	385,66
$\langle u_m^{R/2+1} / \sum_{s=1}^{R/2} K_n^s / u_n^{R/2+1} \rangle$	+ 136,54	135,18	133,51	95,37	- 316,70	- 314,23	- 316,13	- 239,26
$\langle u_m^{R/2} / J_m^{R/2+1} / u_n^{R/2} \rangle$	22,97	25,07	107,03	104,08	70,43	65,55	180,24	215,51
$\langle u_n^{R/2+1} / J_m^{R/2} / u_m^{R/2+1} \rangle$	33,73	63,79	141,56	159,71	- 76,28	- 119,16	- 294,09	- 340,28
$\sum_{j=1}^{R/2+1} \langle u_m^j / J_m^{R/2+1} / u_m^{R/2} \rangle S_{mj,nR/2}$	149,95	149,43	131,17	129,43	212,81	207,60	183,68	189,18
$\sum_{j=1}^{R/2+1} \langle u_m^j / J_m^{R/2} / u_m^{R/2+1} \rangle S_{mj,nR/2+1}$	117,74	139,48	99,21	131,22	- 309,70	- 263,92	- 231,22	- 287,62
$\sum_j \langle u_n^j / J_m^{R/2+1} / u_n^{R/2} \rangle S_{nj,mR/2}$	47,65	46,04	39,81	40,54	108,13	119,55	96,93	105,71
$\sum_j \langle u_n^j / J_m^{R/2} / u_n^{R/2+1} \rangle S_{nj,mR/2+1}$	57,04	53,35	53,76	47,16	- 126,66	- 125,20	- 116,89	- 111,67
$\sum_j \sum_s \langle u_m^s \, u_m^{R/2} / u_n^{R/2} \, u_n^j \rangle S_{nj,ms}$	63,60	56,46	81,72	73,90	150,58	163,04	174,90	187,38
$\sum_j \sum_s \langle u_m^{R/2+1} \, u_m^j / u_n^s \, u_n^{R/2+1} \rangle S_{mj,ns}$	24,58	20,88	25,53	20,72	- 48,77	- 47,32	- 56,85	- 52,56
$\sum_j \sum_s \langle u_n^{R/2} \, u_n^s / u_m^j \, u_m^{R/2} \rangle S_{mj,ns}$	56,46	63,60	73,90	81,72	163,04	150,58	187,38	174,90
$\sum_j \sum_j \langle u_m^{R/2+1} \, u_m^s / u_n^j \, u_n^{R/2+1} \rangle S_{nj,ms}$	20,88	24,58	20,72	25,53	- 47,32	- 48,77	- 52,56	- 56,85

TETRACENE

Unités en 10^{-4} e.V.	2 centres		Total		2 centres		Total	
	$^{m\ n}_{o\ \tau_1}$	$^{m\ n}_{\tau_1\ o}$	$^{m\ n}_{o\ \tau_1}$	$^{m\ n}_{\tau_1\ o}$	$^{m\ n}_{o\ \tau_2}$	$^{n\ m}_{o\ \tau_2}$	$^{m\ n}_{o\ \tau_2}$	$^{n\ m}_{o\ \tau_2}$
$\langle u_m^{R/2} / V_n^{GMS} / u_n^{R/2} \rangle$	79,99		79,99		- 184,79		- 184,79	
$\langle u_m^{R/2+1} / V_n^{GMS} / u_n^{R/2+1} \rangle$	- 149,85		- 149,85		131,33		131,33	
$\langle u_m^{R/2} / \sum_{s=1}^{R/2} K_n^s / u_n^{R/2} \rangle$	- 216,81	- 215,72	- 409,78	- 397,16	545,22	549,39	1010,70	1130,48
$\langle u_m^{R/2+1} / \sum_{s=1}^{R/2} K_n^s / u_n^{R/2+1} \rangle$	403,67	399,88	389,47	347,28	- 364,45	- 367,48	- 315,44	- 356,43
$\langle u_m^{R/2} / J_m^{R/2+1} / u_n^{R/2} \rangle$	- 59,56	- 58,04	- 173,80	- 201,55	112,23	118,20	466,87	416,52
$\langle u_n^{R/2+1} / J_m^{R/2} / u_{m.}^{R/2+1} \rangle$	86,79	93,63	345,33	373,53	- 115,55	- 90,80	- 371,75	- 323,66
$\sum_{j=1}^{R/2+1} \langle u_m^j / J_m^{R/2+1} / u_m^{R/2} \rangle S_{mj,nR/2}$	- 176,08	- 178,84			453,76	453,67		
$\sum_{j=1}^{R/2+1} \langle u_m^j / J_m^{R/2} / u_m^{R/2+1} \rangle S_{mj,nR/2+1}$	319,97	316,12			- 303,44	- 330,92		
$\sum_j \langle u_n^j / J_m^{R/2+1} / u_n^{R/2} \rangle S_{nj,mR/2}$	- 92,19	- 107,07			241,64	212,55		
$\sum_j \langle u_n^j / J_m^{R/2} / u_n^{R/2+1} \rangle S_{nj,mR/2+1}$	152,33	158,49			- 149,03	- 139,11		
$\sum_j \sum_s \langle u_m^s\ u_m^{R/2} / u_n^{R/2}\ u_n^j \rangle S_{nj,ms}$	- 132,17	- 142,81			326,10	311,04		
$\sum_j \sum_s \langle u_m^{R/2+1} u_m^j / u_n^s\ u_n^{R/2+1} \rangle S_{mj,ns}$	58,32	64,47			- 55,66	- 45,74		
$\sum_j \sum_s \langle u_n^{R/2}\ u_n^s / u_m^j\ u_m^{R/2} \rangle S_{mj,ns}$	- 142,81	- 132,17			311,04	326,10		
$\sum_j \sum_j \langle u_m^{R/2+1}\ u_m^s / u_n^j\ u_n^{R/2+1} \rangle S_{nj,ms}$	6 4,47	58,32			- 45,74	- 55,66		

$$\tau_1 = \frac{\vec{a} + \vec{b}}{2} \qquad \vec{\tau}_2 = \frac{\vec{a} - \vec{b}}{2}$$

TABLEAU A 5b

PYRENE

Unités en 10^{-4} e.V.

	2 centres		Total		2 centres		Total	
	$m\ n\ \tau_4\ o$	$m\ n\ o\ \tau_4$	$m\ n\ \tau_4\ o$	$m\ n\ o\ \tau_4$	$m\ n\ \tau_3\ o$	$m\ n\ o\ \tau_3$	$m\ n\ \tau_3\ o$	$m\ n\ o\ \tau_3$
$\langle u_m^{R/2} / V_n^{GMS} / u_n^{R/2} \rangle$	+ 56,47	56,47			+ 21,89			
$\langle u_m^{R/2+1} / V_n^{GMS} / u_n^{R/2+1} \rangle$	- 20,75	- 20,75	- 20,75		- 0,93			
$\langle u_m^{R/2} / \sum_{s=1}^{R/2} K_n^s / u_n^{R/2} \rangle$	- 174,10	- 184,89	- 328,16	- 368,60	- 50,15	- 55,31	- 93,07	- 135,83
$\langle u_m^{R/2+1} / \sum_{s=1}^{R/2} K_n^s / u_n^{R/2+1} \rangle$	58,88	63,75	50,53	62,27	- 0,13	0	- 1,42	13,85
$\langle u_m^{R/2} / J_m^{R/2+1} / u_n^{R/2} \rangle$	- 43,65	- 39,99	- 169,87	- 128,55	- 12,67	- 8,55	- 27,41	- 29,90
$\langle u_n^{R/2+1} / J_m^{R/2} / u_m^{R/2+1} \rangle$	21,27	12,63	65,67	49,91	6,10	- 1,67	- 3,87	- 2,00
$\sum_{j=1}^{R/2+1} \langle u_m^j / J_m^{R/2+1} / u_m^{R/2} \rangle S_{mj,nR/2}$	- 169,25	- 170,89	- 150,30	- 149,26	- 35,71	- 35,34		
$\sum_{j=1}^{R/2+1} \langle u_m^j / J_m^{R/2} / u_m^{R/2+1} \rangle S_{mj,nR/2+1}$	56,73	55,23	51,23	48,06	- 0,41	- 1,89		
$\sum_j \langle u_n^j / J_m^{R/2+1} / u_n^{R/2} \rangle S_{nj,mR/2}$	- 87,61	- 69,44	- 78,11	- 62,15	- 16,10	- 19,83		
$\sum_j \langle u_n^j / J_m^{R/2} / u_n^{R/2+1} \rangle S_{nj,mR/2+1}$	24,91	21,67	22,24	19,47	- 0,47	- 0,51		
$\sum_j \sum_s \langle u_m^s\ u_m^{R/2} / u_n^{R/2}\ u_n^j \rangle S_{nj,ms}$	- 107,59	- 103,22	- 128,78	- 124,39	- 33,81	- 33,16		
$\sum_j \sum_s \langle u_m^{R/2+1} u_m^j / u_n^s\ u_n^{R/2+1} \rangle S_{mj,ns}$	10,00	6,76	9,80	7,59	0,94	0,90		
$\sum_j \sum_s \langle u_n^{R/2}\ u_n^s / u_m^j\ u_m^{R/2} \rangle S_{mj,ns}$	- 103,22	- 107,59	- 124,39	- 128,78	- 33,16	- 33,81		
$\sum_j \sum_j \langle u_m^{R/2+1}\ u_m^s / u_n^j\ u_n^{R/2+1} \rangle S_{nj,ms}$	6,76	10,00	7,59	9,80	0,90	0,94		

TABLEAU A 5c

INTEGRALES INTERVENANT DANS LE CALCUL DE LA CONTRIBUTION C.T.

Unités en 10^{-4} e.V.	NAPHTALENE				ANTHRACENE			
	2 centres		Total		2 centres		Total	
	$\frac{m\ n}{o\ \tau}$	$\frac{n\ m}{o\ \tau}$	$\frac{m\ n}{o\ \tau}$	$\frac{n\ m}{o\ \tau}$	$\frac{m\ n}{o\ \tau}$	$\frac{n\ m}{o\ \tau}$	$\frac{m\ n}{o\ \tau}$	$\frac{n\ m}{o\ \tau}$
I. échange	6,11	6,11	0,95		6,90		2,39	
$\sum_{j=1}^{R/2+1} \langle u_n^j\ u_n^{R/2} / u_m^{R/2+1}\ u_n^{R/2+1} \rangle S_{nj,mR/2}$	- 1,50	- 0,27	- 0,19	0,24	- 1,47	- 0,93	- 1,99	- 1,62
$\sum_j \langle u_m^{R/2}\ u_m^j / u_m^{R/2+1}\ u_n^{R/2+1} \rangle S_{mj,nR/2}$	- 0,27	- 1,50	0,24	- 0,19	- 0,93	- 1,47	- 1,62	- 1,99
$\sum_j \langle u_m^{R/2}\ u_n^{R/2} / u_n^j\ u_n^{R/2+1} \rangle S_{nj,mR/2+1}$	- 1,53	- 0,33	- 0,37	+ 0,12	- 1,38	- 0,76	- 1,63	- 1,06
$\sum_j \langle u_m^{R/2}\ u_n^{R/2} / u_m^{R/2+1}\ u_m^j \rangle S_{mj,nR/2+1}$	- 0,33	- 1,53	0,12	- 0,37	- 0,76	- 1,38	- 1,06	- 1,63
$\sum_j \sum_{j'} \langle u_n^j\ u_n^{R/2} / u_n^{j'}\ u_n^{R/2+1} \rangle S_{nj,mR/2}\ S_{nj',mR/2+1}$	- 1,65	- 0,14	- 2,35	- 0,29	- 2,32	- 1,37	- 2,46	- 1,29
$\sum_j \sum_{j'} \langle u_m^{R/2}\ u_m^j / u_m^{R/2+1}\ u_m^{j'} \rangle S_{mj,nR/2}\ S_{mj',nR/2+1}$	- 0,14	- 1,65	- 0,29	- 2,35	- 1,37	- 2,32	- 1,29	- 2,46
$\sum_j \sum_{j'} \langle u_n^{j'}\ u_n^{R/2} / u_n^j\ u_n^{R/2+1} \rangle S_{nj,mR/2+1}\ S_{nj',mR/2}$	- 1,65	- 0,14	- 2,35	- 0,29	- 2,32	- 1,37	- 2,46	- 1,29
$\sum_j \sum_{j'} \langle u_m^{R/2}\ u_m^{j'} / u_m^{R/2+1}\ u_m^j \rangle S_{mj,nR/2+1}\ S_{mj',nR/2}$	- 0,14	- 1,65	- 0,29	- 2,35	- 1,37	- 2,32	- 1,29	- 2,46
Correction 1er ordre	- 1,815		- 0,100		- 2,27	- 2,27	- 3,15	- 3,15
Correction 2ème ordre	+ 0,895		1,320		1,84	1,84	1,87	
Total correction	- 0,920		1,120		- 0,43	- 0,43	- 1,28	
I. Echange totale	+ 5,19		+ 2,07		6,47		+ 1,11	

TABLEAU A 6a

INTEGRALE D'ECHANGE

TETRACENE

Unités en 10^{-4} e.V.	2 centres		Total		2 centres		Total	
	$^{m}_{o}\,^{n}_{\tau_1}$	$^{n}_{o}\,^{m}_{\tau_1}$	$^{m}_{o}\,^{n}_{\tau_1}$	$^{n}_{o}\,^{m}_{\tau_1}$	$^{m}_{o}\,^{n}_{\tau_2}$	$^{m}_{\tau_2}\,^{n}_{o}$	$^{m}_{o}\,^{n}_{\tau_2}$	$^{m}_{\tau_2}\,^{n}_{o}$
I. échange	6,33		- 1,465		6,93		5,72	
$\sum_{j=1}^{R/2+1} \langle u_n^j \; u_n^{R/2} / u_m^{R/2+1} \; u_n^{R/2+1} \rangle S_{nj,mR/2}$	- 1,02	- 0,71	- 1,80	- 1,55	- 1,53	- 1,86	- 3,42	- 3,65
$\sum_j \langle u_m^{R/2} \; u_m^j / u_m^{R/2+1} \; u_n^{R/2+1} \rangle S_{mj,nR/2}$	- 0,71	- 1,02	- 1,55	- 1,80	- 1,86	- 1,53	- 3,65	- 3,42
$\sum_j \langle u_m^{R/2} \; u_n^{R/2} / u_n^j \; u_n^{R/2+1} \rangle S_{nj,mR/2+1}$	- 0,98	- 0,69	- 1,51	- 1,29	- 1,33	- 1,66	- 2,79	- 3,16
$\sum_j \langle u_m^{R/2} \; u_n^{R/2} / u_m^{R/2+1} \; u_m^j \rangle S_{mj,nR/2+1}$	- 0,69	- 0,98	- 1,29	- 1,51	- 1,66	- 1,33	- 3,16	- 2,79
$\sum_j \sum_{j'} \langle u_n^j \; u_n^{R/2} / u_n^{j'} \; u_n^{R/2+1} \rangle S_{nj,mR/2} \; S_{nj',mR/2+1}$	- 2,02				- 3,21			
$\sum_j \sum_{j'} \langle u_m^{R/2} \; u_m^j / u_m^{R/2+1} \; u_m^{j'} \rangle S_{mj,nR/2} \; S_{mj',nR/2+1}$	- 1,51				- 3,77			
$\sum_j \sum_{j'} \langle u_n^{j'} \; u_n^{R/2} / u_n^j \; u_n^{R/2+1} \rangle S_{nj,mR/2+1} \; S_{nj',mR/2}$	- 2,02				- 3,21			
$\sum_j \sum_{j'} \langle u_m^{R/2} \; u_m^{j'} / u_m^{R/2+1} \; u_m^j \rangle S_{mj,nR/2+1} \; S_{mj',nR/2}$	- 1,51				- 3,77			
Correction 1er ordre	- 1,70		- 3,07		- 3,19		- 6,51	
Correction 2ème ordre	+ 1,76		1,76		+ 3,49		+ 3,49	
Total correction	0,06		- 1,31		+ 0,39		- 3,02	
I. Echange totale	6,39		- 2,77		+ 7,32		2,70	

TABLEAU A 6b

INTEGRALE D'ECHANGE

PYRENE

Unités en 10^{-4} e.V.	2 centres	Total	2 centres	Total
	$^{m}_{o}\,^{n}_{\tau_4}$	$^{m}_{\tau_4}\,^{n}_{o}$	$^{m}_{o}\,^{n}_{\tau_4}$	$^{m}_{\tau_4}\,^{n}_{o}$
I. échange	0,59	0,35	0,27	0,10
$\sum_{j=1}^{R/2+1} \langle u_n^j u_n^{R/2} / u_m^{R/2+1} u_n^{R/2+1} \rangle S_{nj,mR/2}$	- 0,11	- 0,22	- 0,02	- 0,01
$\sum_j \langle u_m^{R/2} u_m^j / u_m^{R/2+1} u_n^{R/2+1} \rangle S_{mj,nR/2}$	- 0,25	- 0,37	- 0,08	- 0,01
$\sum_j \langle u_m^{R/2} u_n^{R/2} / u_n^j u_n^{R/2+1} \rangle S_{nj,mR/2+1}$	- 0,10	- 0,17	- 0,02	- 0,006
$\sum_j \langle u_m^{R/2} u_n^{R/2} / u_m^{R/2+1} u_m^j \rangle S_{mj,nR/2+1}$	- 0,19	- 0,28	- 0,06	- 0,02
$\sum_{j,j'} \langle u_n^j u_n^{R/2} / u_n^{j'} u_n^{R/2+1} \rangle S_{nj,mR/2} S_{nj',mR/2+1}$	- 0,22	- 0,23	- 0,01	
$\sum_{j,j'} \langle u_m^{R/2} u_m^j / u_m^{R/2+1} u_m^{j'} \rangle S_{mj,nR/2} S_{mj',nR/2+1}$	- 0,44	- 0,43	- 0,05	
$\sum_{j,j'} \langle u_n^{j'} u_n^{R/2} / u_n^j u_n^{R/2+1} \rangle S_{nj,mR/2+1} S_{nj',mR/2}$	- 0,22	- 0,23	- 0,01	
$\sum_{j,j'} \langle u_m^{R/2} u_m^{j'} / u_m^{R/2+1} u_m^j \rangle S_{mj,nR/2+1} S_{mj',nR/2}$	- 0,44	- 0,43	- 0,05	
Correction 1er ordre	- 0,32	- 0,52	- 0,06	- 0,02
Correction 2ème ordre	+ 0,33	+ 0,33	+ 0,03	0,03
Total correction	0,01	- 0,19	- 0,03	0,01
I. Echange totale	0,60	0,16	0,24	0,09

TABLEAU A 6c

INTEGRALE D'ECHANGE

$k^{(1)}$	Symétrie	j \ P	1	2	3	4	12	13	14	15
2,53203	b_{1u}	1	0,1376	0,1743	0,3037	0,1982	0,1982	0,3037	0,1743	0,3964
1,99995	b_{2g}	2	- 0,2970	- 0,2970	- 0,2970	- 0,0990	- 0,0990	- 0,2970	- 0,2970	- 0,1980
1,80190	b_{3g}	3	0	- 0,1639	- 0,2955	- 0,3684	0,3684	0,2954	0,1639	0
1,34727	b_{1u}	4	0,4613	0,3107	- 0,0426	- 0,1227	- 0,1227	- 0,0426	0,3107	- 0,2454
1,24695	a_u	5	0	- 0,2954	- 0,3684	- 0,1639	0,1639	0,3684	0,2955	0
0,99998	b_{1u}	6	0	0	0	- 0,4082	- 0,4082	0	0	0,4082
0,87936	b_{2g}	7	- 0,4242	- 0,1865	0,2602	0,1384	0,1384	0,2602	- 0,1865	0,2769
0,44503	b_{3g}	8	0	0,3684	0,1639	- 0,2955	0,2955	- 0,1639	- 0,3684	0
- 0,44503	a_u	9	0	- 0,3684	0,1639	0,2955	- 0,2955	- 0,1639	0,3684	0

(1) L'énergie de l'orbitale est proportionnelle à k (réf. 44)

P donne le numéro des atomes (voir fig. A 1)

j donne le numéro de l'orbitale.

TABLEAU A 7a

COEFFICIENTS DE HUCKEL DU PYRENE

$k^{(1)}$	Symétrie	j \ P	1	2	3	4	5	6	7	8	9
2,46673	b_{1u}	1	+ 0,10943	+ 0,16051	+ 0,28651	+ 0,25972	+ 0,34515	+ 0,25972	+ 0,28651	+ 0,16051	+ 0,10943
2,19352	b_{2g}	2	+ 0,21154	+ 0,25247	+ 0,34227	+ 0,15603	0	- 0,15604	- 0,34228	- 0,25247	- 0,21153
1,77748	b_{1u}	3	+ 0,30177	+ 0,23462	+ 0,11526	- 0,14500	- 0,37301	- 0,14500	+ 0,11527	+ 0,23462	+ 0,30177
1,46673	b_{3g}	4	+ 0,08438	+ 0,20816	+ 0,22093	+ 0,33681	+ 0,27308	+ 0,33681	+ 0,22093	+ 0,20816	+ 0,08438
1,29495	b_{2g}	5	+ 0,38385	+ 0,11322	- 0,23723	- 0,18319	0	+ 0,18319	+ 0,23723	- 0,11322	- 0,38384
1,19352	a_{1u}	6	+ 0,15604	+ 0,34228	+ 0,25247	+ 0,21153	0	- 0,21154	- 0,25248	- 0,34227	- 0,15603
1,00000	b_{1u}	7	+ 0,31622	0	- 0,31622	0	+ 0,31622	0	- 0,31622	0	+ 0,31622
0,77748	b_{3g}	8	+ 0,19958	+ 0,35475	0,07623	- 0,21925	- 0,24669	- 0,21924	0,07623	0,35475	0,19958
0,29495	a_{1u}	9	0,18319	0,23723	- 0,11322	- 0,38384	0	0,38384	0,11322	- 0,23723	- 0,18319
-0,29495	b_{2g}	10	0,18319	- 0,23723	- 0,11322	0,38384	0	- 0,38384	0,11322	0,23723	- 0,18319

TABLEAU A 7b (voir légende Tableau A 7a)

COEFFICIENTS DE HUCKEL DU TETRACENE

1) A.S. DAVYDOV
Theory of Molecular Excitons
(Mc Graw Hill Book Co, New York 1962)

2) D.M. HANSON and G.W. ROBINSON
J. Chem. Phys, 43 , 4174 (1965)

3) R.H. CLARKE, R.M. HOCHSTRASSER
J. Chem. Phys.,46, 4532 (1967)

4) R.H. CLARKE
Ph.D. Thesis, Pennsylvania U .

5) G. CASTRO and G.W. ROBINSON
J. Chem. Phys.,50, 1159 (1969)

6) D.M. BURLAND and G. CASTRO
J. Chem. Phys.,50, 4107 (1969)

D.M. BURLAND, G. CASTRO
J. Chem. Phys.,52, 4100 (1970)

7) E.G. COX
Rev. Mod. Phys.,30, 159 (1958)

8) P. AVAKIAN, V. ERN, R.E. MERRIFIELD and A. SUNA
Phys. Rev, 165, 974 (1968)

9) G. DUROCHER and D.F. WILLIAMS
J. Chem. Phys.,51, 1675 (1969); ibid, 51, 5405 (1969)

10) S. ARNOLD and W.B. WHITTEN and A.C. DAMASK
Phys. Rev. B 3, 3452 (1971)

11) C.L. BRAUN and H.C. WOLF
Chem. Phys. Let. 9, 260 (1971)

12) R.E. MERRIFIELD
J. Chem. Phys.,23, 402 (1955)

13) H. STERNLICH and H.M. Mc CONNELL
J. Chem. Phys., 35, 1793 (1961)

14) R.E. MERRIFIELD
J. Chem. Phys., 34, 1835 (1961)

15) S.I. CHOI and J. JORTNER, S.A. RICE, and R. SILBEY
J. Chem. Phys., 41, 3294(1964)

16) J.J. JORTNER, S.A. RICE and J.L. KATZ and S.I. CHOI
J. Chem. Phys., 42, 309 (1965)

17) R. SILBEY, S.A. RICE and J. JORTNER
J. Chem. Phys., 43, 3336 (1965)

18) D.P. CRAIG, S.H. WALMSLEY
Excitons in Molecular Crystals
W.A. Benjamin, inc. New-York (1968)

19) S. FISHER and S.A. RICE,
J. Chem. Phys., 52, 2089 (1970)

20) M.K. GROVER and R. SILBEY
J. Chem. Phys., 52, 2099 (1970)

21) A. TIBERGHIEN et G. DELACOTE
J. Phys., 31, 637 (1970)

22) S.P. Mc GLYNN, T. AZUMI, M. KINOSHITA,
Molecular Spectroscopy of the Triplet State
(Prentice Hall ed.) (1969)

23) D.W.J. CRUICKSHANK
Acta Cryst., 10, 504 (1957)

24) R. MASON
Acta Cryst., 17, 547 (1964)

25) J.M. ROBERTSON, V.C. SINCLAIR and J. TROTTA
Acta Cryst., 14, 697 (1969)

26) A. TIBERGHIEN et G. DELACOTE
Chem. Phys. Let., 8, 88 (1971)

27) J.M. ROBERTSON and J.G. WHITE
J. Chem. Soc., 358 (1947)

28) A. TIBERGHIEN, G. DELACOTE
Chem. Phys. Let. (à paraître)

29) A. TIBERGHIEN, G. DELACOTE
(à paraître)

30) A. TIBERGHIEN, P. DEVAUX, G. DELACOTE
Chem. Phys. Let., 9, 642 (1971)

31) R.M. HOCHSTRASSER
J. Chem. Phys., 47, 1015 (1967)

32) J.L. FAVE
Thèse 3ème cycle (Paris 1972)

33) S. FISHER and S.A. RICE
J. Chem. Phys., 52, 2089 (1970)

34) M.K. GROVER and R. SILBEY,
J. Chem. Phys., 52, 2099 (1970)

35) P. AVAKIAN, E. ABRANSON, R.G. KEPLER and J.C. CAIN
J. Chem. Phys., 39, 1127 (1963)

36) J.L. WHITTEN
J. Chem. Phys., 44, 359 (1966)

37) I. SCHAWITT
Methods computational Phys., 2, 1 (1963)

38) E. CLEMENTI, C.C.J. ROOTHAAN and M. YOSHIMINE
Phys. Rev., 127, 1618 (1962)

39) R. SILBEY
Ph. D Thesis (1965)

40) G. DELACOTE
Thèse d'Etat (1968)

41) C.C.J. ROOTHAAN
J. Chem. Phys., 19, 1445 (1951)

42) G.C. MORRIS, S.A. RICE, M.G. SCEATS and A.E. MARTIN
J. Chem. Phys., 55, 5611 (1971)

43) P. DEVAUX
J. Chem. Phys., 52, 6436 (1970)

44) R. PARISER
J. Chem. Phys., 24, 324 (1956)

45) J.L. KATZ, S.A. RICE, S.I. CHOI and J. JORTNER
J. Chem. Phys., 39, 1683 (1963)

LE JOURNAL DE PHYSIQUE TOME 31, JUILLET 1970, PAGE 637

INTÉGRALES DE TRANSFERT DES CHARGES ET DES EXCITONS TRIPLETS, DANS LES CRISTAUX AROMATIQUES. CAS DU NAPHTALÈNE ET DE L'ANTHRACÈNE (*)

par A. TIBERGHIEN et G. DELACOTE

Groupe de Physique des Solides de l'E. N. S. (**), Tour 23, 9, Quai Saint-Bernard, Paris, V^e

(*Reçu le 24 mars 1970*)

Résumé. — On calcule les fonctions d'onde et les intégrales de transfert des charges et des excitons triplets, dans des cristaux aromatiques d'Anthracène et de Naphtalène. La contribution des excitons de transfert de charge aux intégrales de transfert des triplets est prise explicitement en considération. Ceci permet de calculer, en bon accord avec l'expérience, la valeur et le signe du dédoublement de Davydov du premier niveau triplet.

Cependant, cette contribution laisse subsister un désaccord entre l'anisotropie expérimentale et l'anisotropie théorique beaucoup plus forte que la diffusion des triplets dans l'Anthracène.

Abstract. — The wave functions and transfer integrals are calculated for charge carriers and triplet excitons in Naphtalene and Anthracene crystals. The charge-transfer exciton contribution to the triplet transfer integrals is explicitly taken into account, and used to obtain the sign and magnitude of the Davydov splitting of the first excited triplet state in agreement with experiment.

However, the charge-transfer exciton contribution does not suppress the discrepancy between the experimental and theoretical (much larger) anisotropy of triplet diffusivity in Anthracene, when isotropic scattering is assumed.

Introduction. — Divers auteurs [1-5] ont effectué ces dernières années des calculs d'amplitude de probabilité de transfert d'excitation (excitons ou charges) entre molécules identiques dans un cristal organique pur, généralement aromatique. Les résultats de ces calculs ont permis, d'une part de développer des modèles de transport plus ou moins élaborés pour les charges [3, 6, 7], les excitons singulets [8] ou triplets [5] dans les cristaux correspondants, d'autre part de calculer la valeur et le signe de la différence entre l'énergie des sous-niveaux triplets lorsque la présence dans la structure du cristal de plusieurs positions non équivalentes pour les molécules entraîne l'apparition de sous-niveaux triplets cristallins (« Dédoublement de Davydov »). Les cristaux étudiés ont été principalement l'Anthracène et le Naphtalène.

Ces calculs se sont montrés dans l'ensemble très fructueux. Cependant, au milieu d'un accord général avec l'expérience assez satisfaisant, subsistent des désaccords manifestes, soit entre théorie et expérience, soit entre travaux théoriques.

Sans entrer dans les détails, on peut citer deux exemples :

a) L'Anthracène est un cristal à deux molécules non équivalentes par maille. La raie 0-0 de la première transition singulet-triplet, observable en absorption à basse température, est dédoublée en deux raies de polarisations différentes [9]. La théorie [4] prévoit une position relative en énergie de ces raies, qui est inverse de celle trouvée expérimentalement.

b) Le calcul fournit des intégrales de transfert entre molécules. L'expérience donne le tenseur de diffusivité dans le cas des triplets (pour l'Anthracène) ou le tenseur de mobilité dans le cas des charges, dont on peut comparer l'anisotropie avec celle des intégrales de transfert. Lorsque, pour les triplets, on tient compte de la contribution des excitons de transfert de charge — voir ci-dessous § IIB..b — les deux anisotropies sont très voisines [10]. En revanche, les anisotropies des tenseurs de mobilité des charges mesurés dans l'Anthracène [7] et le Naphtalène [11] sont très différentes de celles des intégrales de transfert correspondantes [3, 7], en particulier si on considère le transport dans la direction c' perpendiculaire au plan (a, b). Bien entendu, un calcul d'intégrales de transfert n'est pas une théorie du transport, il faut y ajouter un modèle de transport, en particulier d'interaction électron-phonon ou exciton-phonon. La différence entre triplets et charges ne constitue pas en elle-même un désaccord entre théorie et expérience, mais elle implique qu'on fasse appel à

(*) Recherche soutenue par la D. G. R. S. T.

(**) Laboratoire associé au C. N. R. S.

des théories du transport très différentes pour les triplets et pour les charges, malgré la contribution dominante des excitons de transfert de charge au transfert des triplets ; ceci est une situation physique peu satisfaisante, sur laquelle nous reviendrons au § III.I.

Nous avons repris ce problème en conservant le cadre théorique général des articles précédents ; nous verrons qu'une discussion approfondie de la méthode de calcul amène à un bon accord avec les résultats des mesures spectroscopiques. La validité de l'approche choisie est ainsi confirmée. Nous avons alors pu étudier l'effet de petites modifications de structure cristalline, dues soit à la température soit à la deutération. Les structures de l'Anthracène à 95 °K [12] et de Perdeutéronaphtalène à 300 °K [13] sont en effet connues.

I. Construction de la fonction d'onde d'un cristal contenant un électron, un trou ou un exciton triplet. — Nous allons reprendre dans ce paragraphe la méthode de construction des fonctions d'ondes cristallines d'un cristal moléculaire contenant une seule excitation (électron, trou, ou triplet). Dans toutes les situations expérimentales présentes, en effet des densités d'excitations sont toujours inférieures à 10^{13} cm^{-3}.

Les éléments de symétrie d'une fonction d'onde cristalline sont déterminés par la symétrie du cristal correspondant. Dans un cristal moléculaire, celle-ci comprend d'une part la symétrie de translation caractéristique de tout cristal, d'autre part, la symétrie de chaque molécule du cristal. En outre, dans le cas le plus fréquent où la maille contient plusieurs molécules qui ne sont pas équivalentes par translation, s'introduisent des règles de symétrie complémentaires reliant de telles molécules.

Nous aurons à utiliser ces différentes symétries successivement, pour la construction des fonctions d'ondes cristallines (§ I.B). Nous allons donc commencer par rappeler quelques notions et résultats de théorie des groupes relatifs à ces différentes symétries.

A. Rappels sommaires de théorie des groupes. — a) *Groupe d'espace.* — C'est l'ensemble des opérations de transformation qui laissent inchangé le cristal considéré. Une opération quelconque s'écrira symboliquement [14] $(\alpha \mid t)$, où α représente une rotation propre ou impropre, et t une translation, effectuées dans cet ordre. On peut montrer aisément que :

— L'ensemble des rotations du groupe d'espace forme un groupe ponctuel.

— L'ensemble des opérations de translation pure ou primitive $\{ e \mid t \}$ forme un sous-groupe invariant, T, du groupe d'espace. Chaque opération de ce sous-groupe a la forme

$$\{ e \mid n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \}$$

où n_1, n_2, n_3 sont des entiers quelconques, et $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ des vecteurs linéairement indépendants dont la composition autour d'un même point forme la maille élémentaire du cristal.

b) *Groupe facteur du sous-groupe invariant de translation.* — On peut montrer aussi que n'importe quelle opération $\{ \alpha \mid t \}$ du groupe d'espace peut se mettre sous la forme

$$\{ \alpha \mid t \} = \{ e \mid t'(\alpha) \} \{ \alpha \mid v(\alpha) \} = \{ \alpha \mid t' + v \}$$

où t' est une translation primitive déterminée par la donnée de α et t ; et $v(\alpha)$ n'est pas primitive [15*c*].

Considérons le sous-groupe invariant T des translations ; les coensembles [15*b*] (droite ou gauche) de T, qui sont T, $\{ \alpha_1 \mid v(\alpha_1) \}\ T$, $\{ \alpha_2 \mid v(\alpha_2) \}\ T$ forment un groupe appelé le *groupe facteur*. Ce groupe est isomorphe au groupe ponctuel des rotations et donc les tableaux de caractères sont identiques.

c) *Groupe de la maille élémentaire* [16] : Ses éléments sont ceux du groupe d'espace, modulo des translations primitives. Il est isomorphe au groupe facteur et donc au groupe ponctuel des rotations.

d) *Groupes obtenus à partir d'éléments du groupe de la maille élémentaire* [16, 17] :

Groupe site : Un point du cristal qui est laissé invariant par des opérations du groupe d'espace est appelé un *site*. On peut montrer que l'ensemble de ces opérations correspondant à un site donné, forme un groupe, isomorphe à un sous-groupe du groupe facteur, et appelé groupe site.

Orbite : Les sites reliés par des opérations du groupe de la maille élémentaire forment un ensemble de sites équivalents appelé une *orbite*. Si ces sites ont tous le même groupe site, ils forment une *orbite parallèle*.

Eléments d'échange : Les éléments d'échange, pour un site donné, sont les éléments du groupe de la maille élémentaire qui ne sont pas dans le groupe site. (Il ne faut pas confondre ces éléments d'échange qui opèrent sur des sites du cristal avec l'échange électronique.)

Un élément est un « élément pur d'échange » s'il ne se trouve dans aucun des groupes sites d'une orbite donnée.

Elément pur de site : Cet élément est contenu dans tous les groupes sites d'une orbite donnée. Dans le cas de l'Anthracène ou du Naphtalène, tous les éléments du groupe site et tous les éléments d'échange sont des « éléments purs ». Deux opérations d'échange sont équivalentes si elles effectuent la même permutation entre les sites (par exemple C_2^b et σ_h dans l'Anthracène et le Naphtalène).

Si H est l'ordre du groupe de la maille élémentaire et donc du groupe facteur, l'ordre du groupe site est $h = H/n$, où n est le nombre de membres d'une orbite ($1 \leqslant n \leqslant H$).

Théorème : Pour une orbite donnée (nombre de membres n) il y a au moins $n - 1$ éléments d'échange purs non équivalents. Dans le cas d'une orbite paral-

lèle, il y a exactement $n - 1$ éléments d'échange purs non équivalents (c'est le cas du Naphtalène et de l'Anthracène).

Groupe d'échange : On peut former un ou plusieurs groupes d'échange en ajoutant à chaque ensemble d'éléments d'échange purs non équivalents l'opération d'identité.

B. CONSTRUCTION DES FONCTIONS D'ONDE DU CRISTAL. — a) *Cas général.* — Dans l'approximation des liaisons fortes, dans laquelle nous nous plaçons, on écrit l'hamiltonien H du cristal en deux parties

$$H = \sum_{n,q} H^0(n, q) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{n,q \\ n',q'}} (1 - \delta_{nn'}\, \delta_{qq'})\, H'(n, q, n', q') \qquad (1)$$

où n et n' sont à sommer sur les N mailles du cristal, et q et q' sur les t molécules d'une même maille ; $H^0(nq)$ est l'hamiltonien de la molécule isolée pour la q-ième molécule de la n-ième maille. H' est l'hamiltonien d'interaction entre molécules.

Les fonctions propres de $H^0(nq)$ sont les fonctions d'ondes moléculaires φ^0_{nq}. La fonction d'onde d'ordre zéro de l'état fondamental s'écrit :

$$\Phi^0 = \mathcal{A} \prod_{nq} \varphi^0_{nq}\,. \qquad (2)$$

$\mathcal{A}$ est l'opérateur d'antisymétrisation électronique.

La fonction d'onde d'ordre zéro correspondant à une molécule nq du cristal, excitée dans l'état f (électron, trou, triplet, singlet) s'écrit :

$$\Phi^f_{nq} = \mathcal{A} \varphi^f_{nq} \prod_{n'q' \neq nq} \varphi^0_{n'q'}\,. \qquad (3)$$

L'hamiltonien du cristal a les propriétés de symétrie du cristal et ses fonctions propres appartiennent aux représentations irréductibles du groupe d'espace.

La fonction de l'état fondamental Φ^0 est une base d'une représentation totalement symétrique du groupe d'espace. En effet, n'importe quelle opération $\{ \alpha \mid t \}$ du groupe d'espace laisse cette fonction inchangée, puisque chaque f. o. φ^0 de la molécule isolée est totalement symétrique.

Pour rechercher les fonctions propres du cristal excité, nous procéderons par étapes. Calculons d'abord les fonctions appartenant aux représentations irréductibles du sous-groupe des translations du groupe d'espace T, en utilisant l'opérateur projection, qui permet de construire à partir d'une fonction quelconque une fonction, qui appartient à une représentation irréductible déterminée du groupe en question [18]. Si $T_\mathbf{r}$ est une opération de symétrie du groupe et $\chi^k(T_\mathbf{r})$ le caractère de la k-ième représentation irréductible du groupe, l'opérateur projection $O^{(k)}$ s'écrit :

$$O^{(k)} = \sum_{\mathbf{r}} \chi^{(k)}(T_\mathbf{r})\, T_\mathbf{r}\,. \qquad (4)$$

Les conditions aux limites de Born Von Karman permettent de déterminer les caractères des différentes représentations irréductibles du groupe de translation T [15c].

Pour une opération $T_\mathbf{r} = \{ e \mid \mathbf{r} \}$ où $\mathbf{r}$ est un vecteur du réseau (translations primitives) le caractère de la k-ième représentation est $e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}}$. Il y a N représentations irréductibles donc N valeurs différentes de $\mathbf{k}$.

Si alors on applique l'opérateur projection $O^{(k)}$ à la fonction $\Phi^f\, nq$ on obtient

$$\psi^f_q(\mathbf{k}) = \sqrt{\frac{1}{N}} \sum_n e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}}\, \Phi^f_{nq}\,. \qquad (5)$$

Il n'est pas utile de préciser la maille initiale, puisque la somme porte sur toutes les mailles du cristal. $\psi^f_q(k)$ est une fonction de Bloch. On peut construire ainsi t fonctions analogues ($q = 1 \ldots t$).

A partir de ces fonctions, on cherche à diagonaliser l'hamiltonien. Pour chacunes des N valeurs de $\mathbf{k}$, les éléments de matrice de l'hamiltonien

$$\mathfrak{L}_{qq'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = < \psi^f_q(\mathbf{k}) \mid H \mid \psi^f_{q'}(k') > \delta_{kk'} \qquad (6)$$

forment une matrice d'ordre t. On note habituellement :

$$\mathfrak{L}_{qq'}(\mathbf{k}) = (\varepsilon_f + D_f)\, \delta_{qq'} + L_{qq'}(\mathbf{k}) \qquad (7)$$

$$\varepsilon_f = \int \Phi^{f*}_{nq}\, H^0\, \Phi^f_{nq}\, dV \qquad (8)$$

où

$$H^0 = \sum_{n,q}^{N,t} H^0(nq)$$

$$D_f = \int \Phi^{f*}_{nq}\, H'\, \Phi^f_{nq}\, dV\,. \qquad (9)$$

ε_f est l'énergie de l'état excité d'une molécule isolée et D_f la somme des énergies d'interaction de la molécule excitée avec toutes les molécules environnantes.

$$L_{qq'}(\mathbf{k}) = \sum_n e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)} \int \Phi^{f*}_{nq}\, H'\, \Phi^f_{mq'}\, dV$$

$$= \sum_{n \neq m} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)} \times$$

$$\times \int \varphi^{f*}_{nq}\, \varphi^0_{mq'}\, H'(nq, n'q')\, \varphi^f_{mq'}\, \varphi^0_{nq}\, dV\,. \qquad (10)$$

Ces matrices $t \times t$ s'écrivent :

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_f + D_f + L_{11}(\mathbf{k}) & L_{12}(\mathbf{k}) & \cdots & L_{1t}(\mathbf{k}) \\ \vdots & & & \vdots \\ L_{t,1}(\mathbf{k}) & & \cdots & \varepsilon_f + D_f + L_{tt}(\mathbf{k}) \end{bmatrix}. \qquad (11)$$

Il faut remarquer que le terme diagonal dépendant de $\mathbf{k}$: $L_{qq}(\mathbf{k})$ est différent en général pour chaque q, même si les molécules dans le cristal (Naphtalène, Anthracène) ont un environnement équivalent (sans être équivalentes par translation). Par exemple dans le plan (a, b) du Naphtalène (Fig. 1) il n'y a aucune

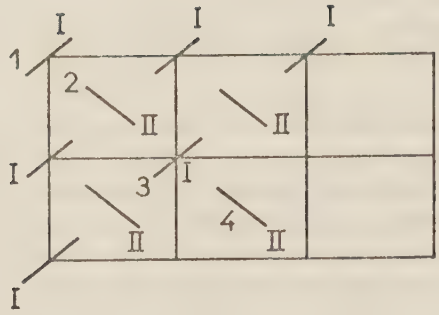


FIG. 1. — I : position au sommet : (0, 0, 0) ; II : position au centre de la face (*ab*) : ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0). 1, 2 ... numéros des molécules.

raison pour que les intégrales entre les molécules 1, 3 situées en position I et les molécules 2, 4 situées en position II, toutes les deux distantes de $\mathbf{a} + \mathbf{b}$, soient égales.

Pour certaines orientations particulières du vecteur $\mathbf{k}$, tous les éléments diagonaux des matrices $\{ 11 \}$ sont égaux [19]. Dans le cas des cristaux d'Anthracène et de Naphtalène, les éléments diagonaux sont égaux pour un vecteur $\mathbf{k}$ parallèle ou perpendiculaire au plan de symétrie (*a*, *c*) du cristal. Dans le cas considéré ici (cristal avec un électron, un trou ou un exciton triplet) les intégrales, comme nous le verrons plus loin, décroissent très rapidement avec la distance entre les molécules. Il suffit donc de se limiter aux interactions entre molécules plus proches voisines, alors le terme diagonal $L_{qq}(\mathbf{k})$ est le même quel que soit q. Ce n'est pas le cas des excitations singulets où l'interaction est en première approximation du type dipôle-dipôle, et varie donc lentement avec la distance. Nous ne considérerons pas le cas des singulets dans la suite.

On a donc désormais $L_{qq}(\mathbf{k})$ indépendant de q. Dans ce cas, la diagonalisation de la matrice est simple. Les nouvelles fonctions s'écrivent :

$$\Psi(\mathbf{k}) = \sum_{q=1}^{t} u_q \, \psi_q^f(\mathbf{k}) \qquad (12)$$

où les coefficients u_q sont déterminés à l'aide du groupe d'échange et de facteurs de phase correspondant à des translations non primitives τ_q reliant les sites correspondants. Ces facteurs de phase apparaissent lorsqu'on diagonalise l'hamiltonien [20].

$$u_q = \mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot\tau_q} \, a_q$$

a_q étant le caractère de l'opération du groupe d'échange qui fait passer de la molécule 1 à la molécule q, pour une représentation du groupe d'échange. τ_q détermine la position de la q-ième molécule dans la maille. Le nombre de fonctions $\Psi^f(\mathbf{k})$ différentes est égal à l'ordre du groupe d'échange. $\Psi^f(\mathbf{k})$ s'écrit :

$$\Psi^f(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{Nt}} \sum_{n=1}^{N} \sum_{q=1}^{t} \mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_n + \tau_q)} \, a_q \, \Phi_{n,q}^f$$

$$\Psi^f(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{Nt}} \sum_{n=1}^{N} \sum_{q=1}^{t} \mathrm{e}^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_n + \tau_q)} \, a_q \times$$

$$\times \mathcal{A}\varphi_{nq}^f \prod_{nq \neq n'q'} \varphi_{n'q'}^0 . \qquad (13)$$

Cette fonction diagonalise chacune des N matrices (11). Il faut maintenant considérer toutes les valeurs de $\mathbf{k}$ obtenues en appliquant à ce vecteur toutes les opérations du groupe ponctuel des rotations du groupe d'espace (Isomorphe au groupe facteur). L'ensemble de ces vecteurs $\mathbf{k}$ ainsi obtenus est appelé « l'étoile » de $\mathbf{k}$. Les opérations qui redonnent le même vecteur $\mathbf{k}$, forment un groupe appelé *Groupe du vecteur d'onde* noté P ; les représentations irréductibles de ce groupe sont appelées « petites représentations » [21]. Pour un $\mathbf{k}$ quelconque, P se réduit à l'identité. Ainsi une fonction propre de l'hamiltonien correspondant à une énergie stationnaire $E(\mathbf{k})$ sera une combinaison linéaire des fonctions $\Psi^f(\mathbf{k})$ pour chacun des vecteurs d'onde d'une même « étoile ». Dans le cas particulier où le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ est nul, n'importe quelle rotation α laisse $\mathbf{k}$ inchangé ; le groupe du vecteur d'onde est alors isomorphe au groupe facteur.

Dans la suite du travail, les fonctions d'onde servent à déterminer les structures de bande du cristal, il nous suffit donc d'utiliser la fonction $\Psi^f(\mathbf{k})$, qui correspond à l'énergie d'un état stationnaire du cristal, mais qui n'est pas une fonction propre de l'hamiltonien, sauf pour $\mathbf{k} = 0$.

C'est la fonction propre de la k-ième représentation irréductible du sous-groupe des translations, on l'appelle fonction à symétrie adaptée.

b) *Cas de l'Anthracène et du Naphtalène.* — Dans le cas du Naphtalène [22] et de l'Anthracène [12, 23], le groupe du cristal est $P2\ 1/a$ (ou C_{2h}). Le groupe facteur du réseau est isomorphe au groupe ponctuel C_{2h}, et le groupe ponctuel des molécules isolées est D_{2h}. Le cristal a deux molécules par maille, centrées aux points (000) et ($a/2$, $b/2$, 0). Ces deux molécules sont reliées soit par une rotation autour de l'axe b, suivie d'une translation de $\mathbf{a}/2 + \mathbf{b}/2$, soit par une symétrie par rapport au plan (*ac*), suivie de la même translation.

Le groupe site de chacune des deux molécules de la maille est C_i ; il ne contient que les opérations qui laissent invariant le centre de symétrie de la molécule, soit $\{ E, i \}$. Ses représentations irréductibles sont A_g et A_u. Les fonctions d'onde moléculaires appartenant à des représentations irréductibles du groupe de symétrie de la molécule isolée, ne peuvent corréler qu'avec les représentations du groupe site qui présentent des caractères identiques pour les opérations de symétrie communes à la molécule isolée et au site (cf. tableau I).

Les éléments d'échange sont E, C_2^b, σ_{ac}. Les opérations C_2^b et σ_{ao} étant des éléments d'échange équi-

TABLEAU I

Anthracène

	Symétrie moléculaire	Symétrie du Site	R
Triplet	B_{2u}	A_u	-1
Trou	B_{3g}	A_g	$+1$
Electron	B_{1u}	A_u	-1

Naphtalène

	Symétrie moléculaire	Symétrie du Site	R
Triplet	B_{2u}	A_u	-1
Trou	A_{1u}	A_u	-1
Electron	B_{2g}	A_g	$+1$

R est le rapport entre les intégrales calculées à l'aide de fonctions d'onde construites pour les deux groupes d'échange C_2 et C_{1h} respectivement.

valents ; il y a le choix entre deux groupes d'échange : $\{E, C_2^b\}$ ou C_2 et $\{E, \sigma^{ac}\}$ ou C_{1h}.

Nous choisirons le groupe C_2 qui a l'avantage de conserver le sens des trièdres. (Le groupe C_{1h} a été utilisé en [2, 4, 5] et le groupe C_2 en [27]. Dans ce cas, la molécule située en $(0\ a/2\ b/2)$) de fonction d'onde $|2>$ est engendrée à partir de la molécule en (0, 0, 0) de fonction d'onde $|1>$ par l'opération C_2^b :

$$C_2^b\,|1> = |2> \quad \text{et donc} \quad C_2^b\,|2> = |1>.$$

Le groupe d'échange étant d'ordre 2, on construit, pour chacune des représentations du groupe site, deux fonctions d'onde Ψ_+ et Ψ_- à symétrie adaptée, qui s'écrivent :

$$\Psi_\pm(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{n=1}^{N} e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}_n} \times$$

$$\times \left[\mathcal{A}\varphi^f_{n,1} \prod_{n'q' \neq n1} \varphi^0_{n'q'} \pm e^{i\mathbf{k}.\mathbf{t}}\, \mathcal{A}\varphi^f_{n,2} \prod_{n'q' \neq n2} \varphi^0_{n'q'} \right] \quad (14)$$

Ψ_+ et Ψ_- correspondent respectivement aux représentations A et B du groupe d'échange.

Pour un vecteur d'onde nul, $\Psi^f_+(0)$ appartient à une représentation irréductible du groupe d'espace. Les fonctions d'onde $\Psi_+(0)$ et $\Psi_-(0)$ construite à partir de la représentation A_g du groupe site, appartiennent respectivement aux représentations A_g et B_g du groupe d'espace, et les fonctions $\Psi_+(0)$ et $\Psi_-(0)$ construites à partir de la représentation A_u du groupe site, appartiennent aux représentations A_u et B_u du groupe d'espace.

Pour comparer les fonctions d'onde construites à partir de chacun des groupes d'échange il est pratique d'utiliser le diagramme de Kopelman [16] reproduit sur la figure 2. Ce diagramme permet de déduire le rapport entre les intégrales pour les trous, les électrons et les triplets, calculées avec des fonctions d'onde construites pour des groupes d'échange différents (tableau I).

II. **Intégrales de transfert pour les électrons, les trous et les triplets. Introduction.** — Ayant établi les fonctions d'onde du cristal contenant une charge ou un exciton triplet en excès, on peut calculer l'énergie de l'état correspondant ; elle contient une partie dépendant du vecteur d'onde $\mathbf{k}$ qui permet d'établir la structure de bande $E(\mathbf{k})$ de chacun de ces états. Toutefois ce qui importe avant tout pour étudier le transport de ces excitations est la connaissance de leurs intégrales de transfert entre molécules voisines, en effet, les interactions entre molécules proches voisines sont prépondérantes (cas de l'approximation des liaisons fortes).

Pour faire le calcul de ces intégrales de transfert (I. T.), nous utiliserons des méthodes et des fonctions d'ondes empruntées à [4, 5]. Nous commencerons par donner l'expression $E(\mathbf{k})$, pour les charges d'abord, pour les excitons triplets ensuite. Dans le cas des charges nous obtiendrons des expressions des I. T. analogues à celles proposées par Katz puis Silbey [3]. Certaines différences apparaîtront cependant dans l'expression formelle des I. T., comme dans les résultats numériques.

Dans le cas des excitons triplets, nous envisagerons dans le détail la contribution des excitons transfert de charge aux I. T. et donc au dédoublement de Davydov.

Dans tous les cas, nous reprendrons sans justification les résultats du traitement [3, 4, 5] du couplage de l'excitation avec la structure vibrationnelle de la molécule dans l'approximation du couplage faible.

A. PORTEURS DE CHARGES — L'énergie du cristal contenant une charge supplémentaire est donnée par :

$$E_\pm = \frac{<\Psi_\pm(\mathbf{k})\,|\,H\,|\,\Psi_\pm(\mathbf{k})>}{<\Psi_\pm(\mathbf{k})\,|\,\Psi_\pm(\mathbf{k})>}. \quad (15)$$

En développant cette expression [3], il apparaît des termes indépendants de $\mathbf{k}$ et d'autres dépendant de $\mathbf{k}$. Les termes dépendant de $\mathbf{k}$ peuvent se mettre sous la forme :

$$E_\pm(\mathbf{k}) = \underbrace{\sum w_{ij} \cos \mathbf{k}.\mathbf{R}_{ij}}_{\substack{\text{molécules voisines équivalentes}}} + \underbrace{\sum (\pm 1)\, w_{ij} \cos \mathbf{k}.\mathbf{R}_{ij}}_{\substack{\text{molécules voisines non équivalentes}}} \quad (16)$$

où w_{ij} est l'intégrale de transfert électronique entre la molécule i et une molécule voisine j. L'expression de w_{ij} est obtenue à partir des fonctions d'onde et du potentiel moléculaire.

$$w_{ij} = \frac{1}{2}\left[\left\langle \varphi_i \left| -\sum_A \frac{Ze^2}{R_{Aj}} + \sum_{s=0}^{R/2} (2J^s_j - K^s_j) \right| \varphi_j \right\rangle \right. +$$

$$+ \left\langle \varphi_i \left| - \sum_A \frac{Ze^2}{R_{Ai}} + \sum_{s=0}^{R/2} (2 J_i^s - K_i^s) \right| \varphi_j \right\rangle \Big]. \quad (17)$$

R_{Ai} est la distance entre l'électron et le A-ième noyau de la i-ième molécule.

J_i^s est le potentiel de coulomb de la s-ième orbitale moléculaire de la i-ième molécule.

K_i^s est le potentiel d'échange de la s-ième orbitale moléculaire de la i-ième moléculaire.

Dans le calcul, on utilise le potentiel de Goeppert-Mayer et Sklar

$$V_i = - V_i^{\mathrm{GMS}} = - \sum_A \frac{Ze^2}{R_{Ai}} + \sum_{s=0}^{R/2} 2 J_i^s .$$

Comme on peut le voir dans le calcul détaillé [7] on a

$$< \varphi_i | V_i^{\mathrm{GMS}} | \varphi_j > = < \varphi_i | V_j^{\mathrm{GMS}} | \varphi_j > . \quad (18)$$

En revanche les termes d'échange

$$\left\langle \varphi_i \left| \sum_s K_i^s \right| \varphi_j \right\rangle \quad \text{et} \quad < \varphi_i \left| \sum_s K_j^s \right| \varphi_j >$$

ne sont pas égaux. Cependant ils sont très peu différents (1 à 3 %) dans l'Anthracène et le Naphtalène (voir annexe). L'équation { 16 } et la formule correspondante proposée dans [3] où le terme d'échange est supposé symétrique donnent donc des résultats semblables.

Nous avons calculé numériquement des intégrales de transfert (tableau II) pour le Naphtalène, le Naphtalène perdeutéré, l'Anthracène à 300 °K et l'Anthracène à 95 °K. On trouve également dans ce tableau les valeurs des intégrales de recouvrement. Les signes des I. T. de trous sont opposés à ceux des intégrales électroniques correspondantes (à la différence des résultats de [3], où sont données directement les valeurs des intégrales électroniques pour les trous).

On notera que les valeurs des I. T. correspondantes dans le Naphtalène et Naphtalène perdeutéré sont voisines (tableaux II*a*, II*b*) ce que laissait prévoir la ressemblance des structures cristallines. Par ailleurs les I. T. de l'Anthracène augmentent en valeur absolue approximativement de 10 à 20 % quand la température varie de 300 °K à 95 °K (tableaux II*c*, II*d*).

Les résultats des tableaux II*a* et II*c* sont voisins de ceux donnés dans [3] à l'exception par exemple de l'I. T. pour les trous avec la molécule *c* dans le Naphtalène.

B. Triplets. — a. *Forme de* $E(\mathbf{k})$:

Dans le cas des triplets on obtient, en négligeant les intégrales à trois centres se trouvant sur trois molécules différentes [5] :

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \sum_{\substack{m1 \\ m \neq n}} (J^f_{m1,n1} + K^f_{m1,n1}) \cos \mathbf{k}.\mathbf{r}_{m1} \pm$$

$$\pm \sum_{\substack{m2 \\ m \neq n}} (J^f_{m2,n1} + K^f_{m2,n1}) \cos \mathbf{k}\mathbf{r}_{m2} \quad (19)$$

$$J^f_{mq,n1} = \frac{1}{2} < \varphi^f_{n1}\, \varphi^0_{mq} | H'_{n1,mq} | \varphi^0_{n1}\, \varphi^f_{mq} > \quad (20)$$

$$K^f_{mq,n1} = \frac{1}{2} \left\langle \left[\sum_P (-1)^P P - 1 \right] \times \right.$$

$$\left. \times \varphi^f_{n1}\, \varphi^0_{mq} | H'_{n1,mq} | \varphi^0_{n1}\, \varphi^f_{mq} \right\rangle \quad (21)$$

où 1 et 2 désignent les positions des molécules au sommet et au centre de la maille, et où P est l'opérateur de permutation. Dans l'approximation où les états singulet fondamental et triplet excité sont des états dont le spin est stationnaire, l'intégrale de Coulomb J est nulle car les états de spin sont différents. A cause

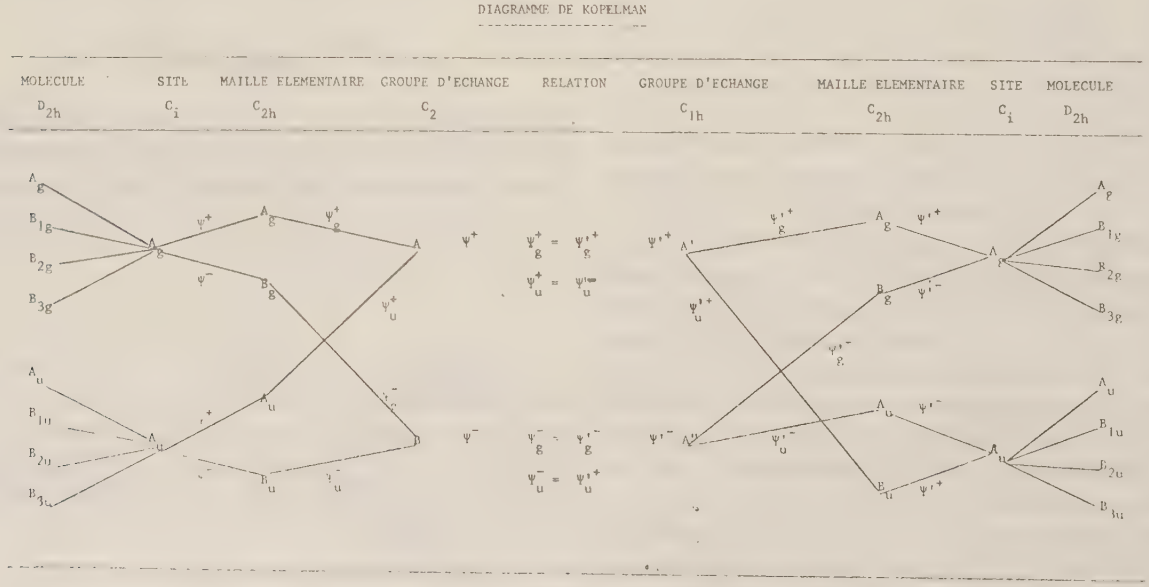


Fig. 2.

TABLEAU IIa

Naphtalène h_8

Molécules			Trous $-I_1$ Contr. GMS	$-I_2$ Echange	$-I_3$ Echange	$-I_4$ Echange	$-I_5$ Int. de T.	I_6 Recouvr.	Electrons I_1 Cont. G. M. S.	I_2 Echange	I_3 Echange	I_4 Echange	I_5 Int. de T.	I_6 Recouvr.
$a/2$	$b/2$	0	(—) + 29,86	(+) — 116,42	(+) — 119,11	(+) — 117,77	(—) + 147,63	(—) + 21,55	— 54,62	+ 136,54	+ 135,18	— 135,86	— 190,49	+ 17,75
$a/2$	$b/2$	c	(+) — 33,97	(—) + 111,76	(—) + 109,76	(—) + 110,76	(+) — 144,73	(+) — 20,03	— 3,68	+ 10,47	+ 9,89	+ 10,18	— 13,86	+ 1,67
0	b	0	+ 97,02	— 283,51		— 283,51	+ 385,53	+ 45,80	+ 22,01	— 56,74		— 56,74	+ 78,75	— 7,91
0	0	c	+ 0,25	+ 0,19		+ 0,19	+ 0,06	— 0,39	— 4,86	+ 10,61		+ 10,61	— 15,47	+ 0,77
0	b	c	— 0,37	+ 2,69		+ 2,69	— 3,06	— 0,86	+ 0,06	— 0,42		— 0,42	+ 0,48	— 0,12
a	0	c	— 8,08	+ 38,01		+ 38,01	— 46,09	— 7,89	+ 1,90	— 8,23		— 8,23	+ 10,13	— 1,56

$I_1 = \langle u_1^i \mid V_n^{\text{G.M.S.}} \mid u_n^i \rangle$

$I_2 = \sum_1^{R/2} \langle u_1^i \mid K_n^s \mid u_n^i \rangle$

$I_3 = \sum_{n=1}^{R/2} \langle u_n^i \mid K_1^s \mid u_1^i \rangle$

$I_4 = \frac{1}{2}[I_2 + I_3]$

$I_5 = I_1 - I_4$

$I_6 = \langle u_n^i \mid u_1^i \rangle$ = Intégrale de recouvrement.

Indices se référant aux fonctions u : i est le numéro de l'orbitale ($i = R/2$ pour les trous, $i = R/2 + 1$ pour les électrons), (l'indice 1 est le numéro de la molécule initiale) (0, 0, 0).

Les signes des intégrales de transfert de trous sont opposés à ceux des intégrales électroniques correspondantes.

Les énergies sont en unité 10^{-4} eV, et le recouvrement en 10^{-4}.

Les signes entre parenthèses sont ceux correspondant au groupe d'échange C_{1h}.

TABLEAU IIb

Naphtalène d_8

Molécules			Trous $-I_1$ Ct. G. M. S.	$-I_2$ Echange	$-I_3$ Echange	$-I_4$ Echange	$-I_5$ Transfert	I_6 Recouvr.	Electrons I_1 Ct. G. M. M.	I_2 Echange	I_3 Echange	I_4 Echange	I_5 Transfert	I_6 Recouvr.
$a/2$	$b/2$	0	(—) + 26,95	(+) — 107,16	(+) — 109,97	(+) — 108,57	(—) + 135,52	(—) + 20,07	— 52,75	+ 131,78	+ 130,48	+ 131,13	— 183,88	+ 17,11
$a/2$	$b/2$	c	(+) — 34,47	(—) + 112,92	(—) + 110,90	(—) + 111,91	(+) — 146,38	(+) — 20,19	— 3,83	+ 10,93	+ 10,33	+ 10,63	— 14,46	+ 1,74
0	b	0	+ 103,02	— 304,27		— 304,27	+ 407,28	+ 48,06	+ 23,47	— 60,30		— 60,30	+ 83,76	— 8,40
0	0	c	+ 0,47	— 0,60		— 0,60	+ 1,07	— 0,23	— 5,53	+ 12,56		+ 12,56	— 18,09	+ 1,09
0	b	c	— 0,39	+ 2,74		+ 2,74	— 3,13	— 0,87	+ 0,07	— 0,45		— 0,45	+ 0,52	— 0,13
a	0	c	— 7,89	+ 37,26		+ 37,26	— 45,15	— 7,76	+ 1,88	— 8,15		— 8,15	+ 10,03	— 1,55

TABLEAU IIc

Anthracène à 290 °K

Molécules			Trous $-I_1$ Contr. G. M. S.	$-I_2$ Echange	$-I_3$ Echange	$-I_4$ Echange	$-I_5$ Transfert	I_6 Recouvr.	Electrons I_1 Contr. G. M. S.	I_2 Echange	I_3 Echange	I_4 Echange	I_5 Transfert	I_6 Recouvr.
$a/2$	$b/2$	0	+ 81,98	— 222,06	— 219,48	— 220,77	+ 302,74	+ 31,21	(—) + 118,70	(+) — 316,70	(+) — 314,24	(+) — 315,47	(—) + 434,17	(+) — 44,01
$a/2$	$b/2$	c	— 31,87	+ 98,80	+ 97,23	+ 98,01	— 129,89	— 16,62	(+) — 2,45	(—) + 5,87	(—) + 5,35	(—) + 5,60	(+) — 8,06	(—) + 0,74
0	b	0	+ 120,91	— 332,39		— 332,39	+ 453,31	+ 49,47	+ 73,38	— 184,69		— 184,69	+ 258,07	— 25,41
0	0	c	+ 0,29	— 1,81		— 1,81	+ 2,51	+ 0,76	+ 0,33	+ 1,81		+ 1,81	— 1,49	+ 1,06
0	b	c	+ 0,16	— 1,11		— 1,11	+ 1,27	+ 0,36	— 0,02	+ 0,18		+ 0,18	— 0,20	+ 0,05
a	0	c	+ 3,64	— 16,52		— 16,52	+ 20,16	+ 3,25	— 0,88	+ 3,45		+ 3,45	— 4,32	+ 0,55

TABLEAU IId

Anthracène à 90 °K

Molécules			Trous $-I_1$ Cont. G. M. S.	$-I_2$ Echange	$-I_3$ Echange	$-I_4$ Echange	$-I_5$ Transfert	I_6 Recouvr.	Electrons I_1 Cont. G. M. S.	I_2 Echange	I_3 Echange	I_4 Echange	I_5 Transfert	I_6 Recouvr.
$a/2$	$b/2$	0	+ 114,80	— 305,37	— 301,54	— 303,45	+ 418,25	+ 42,61	(—) + 145,68	(+) — 381,72	(+) — 379,06	(+) — 380,39	(—) + 526,07	(+) — 52,46
$a/2$	$b/2$	c	— 38,49	+ 116,09	+ 114,30	+ 115,19	— 153,68	— 19,08	(+) — 2,05	(—) + 4,75	(—) + 4,14	(—) + 4,44	(+) — 6,49	(—) + 0,58
0	b	0	+ 118,98	— 323,97		— 323,97	+ 442,95	+ 47,81	+ 69,59	— 173,90		— 173,90	+ 243,50	— 23,81
0	0	c	+ 0,44	— 2,78		— 2,78	+ 3,22	+ 0,88	— 0,01	+ 3,26		+ 3,26	— 3,27	+ 1,39
0	b	c	+ 0,17	— 1,18		— 1,18	+ 1,35	+ 0,37	— 0,03	+ 0,20		+ 0,20	— 0,23	+ 0,06
a	0	c	+ 4,24	— 18,34		— 18,34	+ 22,58	+ 3,47	— 0,88	+ 3,14		+ 3,14	+ 4,02	+ 0,44

du couplage spin-orbite il n'en est rien, mais Jortner et al. [5] ont montré que la valeur de J était négligeable devant celle de $K.K$, appelé intégrale d'échange, contribue donc seule à l'intégrale de transfert.

Si on appelle u la fonction d'onde d'une orbitale moléculaire à partir de laquelle est construite la fonction d'onde de la molécule, on a

$$K^f_{n1,mq} = \\ = -\left\langle u^{R/2}_{mq}(1)\, u^{R/2}_{n1}(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| u^{R/2+1}_{mq}(2)\, u^{R/2+1}_{n1}(2) \right\rangle \tag{22}$$

où R est égal au nombre d'électrons de la molécule (et donc $R/2$ dénomme la dernière orbitale pleine et $R/2 + 1$ la première vide). Nous négligerons comme [5] les corrections d'orthogonalisation entre orbitales moléculaires appartenant à des molécules différentes.

Les valeurs de K entre une molécule centrale (000) et une molécule voisine sont données dans les tableaux III et IV.

Le dédoublement de Davydov est la distance entre les deux bandes d'énergie E_{Bu} et E_{Au} pour $k = 0$, donc la différence des énergies des deux raies d'absorption correspondantes.

Son expression est :

$$E_{Bu}(0) - E_{Au}(0) = E_-(0) - E_+(0) = \\ = -8[K_{1,[(a/2)(b/2)0]} + K_{1,[(a/2)(b/2)c]}]\,. \tag{23}$$

b. *Contribution des excitons de transfert de charge.* — Plusieurs auteurs ont étudié l'influence des excitons de transfert de charge, sur la fonction d'onde d'exciton construite à partir d'excitations localisées neutres (exciton de Frenkel) [24, 25, 4]. Ces excitons C. T. triplets (charge transfert) ont une importance non négligeable dans les intégrales de transfert des triplets. Nous allons les réévaluer en grandeur et en signe, en établissant les expressions correctes, car il règne une contradiction manifeste entre les différentes formules proposées dans la littérature [4, 5, 26]. Il est intéressant d'étudier d'abord la structure de bande de l'état triplet d'un cristal moléculaire à une dimension ; nous suivrons la méthode de Merrifield [24], en nous limitant aux excitons de transfert de charge pour lesquels l'électron et le trou ne sont séparés que par une distance intermoléculaire. Les autres excitons C. T. n'ont en effet qu'une influence du deuxième ordre ou d'ordre supérieur sur l'énergie du triplet neutre du cristal.

1) *Modèle à une dimension* : Nous utilisons les notations de Merrifield [24]. Les molécules sont identiques et équidistantes, leur distance est prise comme unité de longueur.

Les différents types d'états excités du système peuvent se représenter en combinant les états de base. Ces états de base correspondent soit à une molécule neutre excitée, soit à un état de transfert de charge au sens le plus général dans lequel un électron a quitté une molécule et est allé sur une autre, plus ou moins éloignée.

Ces états sont notés $| m, n >$ où m est la position du trou et n celle de l'électron. Lorsque $m = n$, on a un état triplet neutre. Rappelons que nous ne considérons ici que des états triplets.

La fonction du cristal s'écrit :

$$| \psi > = \sum_{m,n} c(m, n)\, | m, n > .$$

Pour trouver les états stationnaires du système, il faut diagonaliser l'hamiltonien, les fonctions de départ étant les fonctions ψ.

On supposera :

$< m, n | H | m, n > = V(n - m)$ pour $n \neq m$

$< m, m | H | n, n > = K(n - m)$ où $K(0) = E_T$
(énergie du triplet neutre moléculaire).

et $V(\pm 1) = E_{C.T.}$
(énergie de la paire électron trou située sur deux molécules plus proches voisines)

$< m, n | H | m \pm 1, n > = \varepsilon_1$

$< m, n | H | m, n \pm 1 > = \varepsilon_2$.

Ici aussi nous négligerons tous les autres éléments de matrices, c'est-à-dire ceux où le transfert de l'électron ou du trou, ne se fait pas sur un plus proche voisin.

Il faut remarquer que ε_1 et ε_2 sont à une bonne approximation les intégrales de transfert du trou et de l'électron.

En utilisant la symétrie de translation et les conditions aux limites du cristal, on obtient une fonction d'onde qui diagonalise en partie l'hamiltonien

$$| \psi_k(n) > = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{ik(2m+n)}\, | m, m + n > \tag{24}$$

où n est la distance entre l'électron et le trou.

Calculons les éléments de matrice de l'hamiltonien :

$$< \psi_k(n) | H | \psi_{k'}(n) > = \\ = \left[V(n) + \delta_{n0} \sum_m{}' e^{2ikm} K(m)\right] \delta_{kk'} \tag{25}$$

$$< \psi_k(n) | H | \psi_{k'}(n - 1) > = \\ = [\varepsilon_1 e^{ik} + \varepsilon_2 e^{-ik}]\, \delta_{kk'} \tag{26}$$

$$< \psi_k(n) | H | \psi_{k'}(n + 1) > = \\ = [\varepsilon_1 e^{-ik} + \varepsilon_2 e^{ik}]\, \delta_{kk'} \tag{27}$$

on pose

$$\varepsilon_1 e^{ik} + \varepsilon_2 e^{-ik} = \varepsilon_k e^{i\delta_k}$$

TABLEAU III*a*

Molécules	Naphtalène h_8 *I* Echange	*I* Transfert Trou	*I* Transfert Electron	C. T.	Total	Naphtalène d_8 *I* Echange	*I* Transfert Trou	*I* Transfert Electron	C. T.	Total
a/2 *b*/2 0	(—) + 6,11	(—) + 147,63	— 190,49	(—) + 3,31	(—) + 9,42	(—) + 5,93	(—) + 135,52	— 183,88	(—) + 2,93	(—) + 8,86
a/2 *b*/2 *c*	(—) + 0,04	(+) — 144,73	— 13,86	(+) — 0,24	(+) — 0,20	(—) + 0,04	(+) — 146,38	— 14,46	(+) — 0,25	(+) — 0,21
0 *b* 0	+ 4,12	+ 385,53	+ 78,75	— 3,39	+ 0,73	+ 4,59	+ 407,28	+ 83,76	— 3,81	+ 0,78
0 0 *c*	0	+ 0,06	— 15,47	0	0	0	+ 1,07	— 18,09	0	0
0 *b* *c*	0	— 3,06	0,49	0	0	0	— 3,13	+ 0,52	0	0
a 0 *c*	0	— 46,09	+ 10,13	+ 0,05	+ 0,05	0	— 45,16	+ 10,03	+ 0,05	+ 0,05
Dédoublement de Davydov	— 49,20			— 24,56	— 73,76	— 47,76			— 21,44	— 69,20

La contribution C. T. est calculée dans l'approximation du modèle à une dimension.
Les énergies sont en unité 10^{-4} eV. Les signes entre parenthèses sont ceux correspondants au groupe d'échange C_{1h}.

TABLEAU III*b*

Molécules	Anthracène (290 °K) *I* Echange	*I* Transfert Trou	*I* Transfert Electron	C. T.	Total	Anthracène (90 °K) *I* Echange	*I* Transfert Trou	*I* Transfert Trou	C. T.	Total
a/2 *b*/2 0	(—) + 6,90	+ 302,74	(—) + 434,17	(+) — 17,53	(+) — 10,63	(—) + 8,86	+ 418,25	(—) + 526,07	(+) — 29,38	(+) — 20,52
a/2 *b*/2 *c*	(—) + 0,03	— 129,87	(+) — 8,06	(+) — 0,10	(+) — 0,07	(—) + 0,03	— 153,68	(+) — 6,49	(+) — 0,13	(+) — 0,10
0 *b* 0	+ 3,59	+ 453,31	+ 258,07	— 15,60	— 12,01	+ 3,52	+ 442,95	+ 243,35	— 14,37	— 10,85
0 0 *c*	0	+ 2,51	— 1,49	0	0	0	+ 3,22	— 3,27	0	0
0 *b* *c*	0	+ 1,27	— 0,20	0	0	0	+ 1,35	— 0,23	0	0
a 0 *c*	0	+ 20,16	— 4,33	+ 0,01	+ 0,01	0	+ 22,58	— 4,02	+ 0,01	+ 0,01
Dédoublement de Davydov	— 55,44			+ 141,04	+ 85,60	— 71,12			+ 236,08	+ 164,96

La contribution C. T. est calculée dans l'approximation du modèle à une dimension.
Les énergies sont en unité 10^{-4} eV. Les signes entre parenthèses sont ceux correspondants au groupe d'échange C_{1h}.

TABLEAU IV

Molécules	Naphtalène h_8 I_1 Echange	Naphtalène h_8 I_2 C. T.	Naphtalène h_8 I_3 Total	Naphtalène d_8 I_1 Echange	Naphtalène d_8 I_2 C. T.	Naphtalène d_8 I_3 Total	Anthracène 290 °K I_1 Echange	Anthracène 290 °K I_2 C. T.	Anthracène 290 °K I_3 Total	Anthracène 95 °K I_1 Echange	Anthracène 95 °K I_2 C. T.	Anthracène 95 °K I_3 Total
$a/2\ b/2\ 0$	(—) + 6,11	(—) + 3,48	(—) + 9,59	(—) + 5,93	(—) + 3,10	(—) + 9,03	(—) + 6,90	(+) — 16,65	(+) — 9,75	(—) + 8,86	(+) — 28,08	(+) — 19,22
$a/2\ b/2\ c$	(—) + 0,04	(+) — 0,16	(+) — 0,12	(—) + 0,04	(+) — 0,17	(+) — 0,13	(—) + 0,03	(+) — 0,10	(+) — 0,07	(—) 0,03	(+) — 0,08	(+) — 0,05
$0\ b\ 0$	4,12	— 3,83	+ 0,29	4,59	— 4,31	0,28	3,59	— 15,56	— 11,97	3,52	— 14,41	— 10,89
$0\ 0\ c$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$0\ b\ c$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$a\ 0\ c$	0	+ 0,05	+ 0,05	0	+ 0,04	0,04	0	+ 0,01	+ 0,01	0	+ 0,01	+ 0,01
Dédoublement de Davydov	— 49,20	— 26,56	— 75,76	— 47,76	— 23,44	— 71,20	— 55,44	+ 134,00	+ 78,56	— 71,12	+ 225,28	+ 154,16
Dédoublement de Davydov en cm^{-1}	— 39,68	— 21,42	— 61,11	— 38,52	— 18,91	— 57,43	— 44,72	+ 108,08	+ 63,37	— 57,37	+ 181,71	+ 124,34

I_1 = intégrales d'échange. I_2 contribution C. T. (formule complète). $I_3 = I_1 + I_2$. Les énergies sont en unité 10^{-4} eV. Les signes entre parenthèses correspondent au groupe d'échange C_{1h}.

où

$$\varepsilon_k = (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + 2\,\varepsilon_1\,\varepsilon_2 \cos 2k)^{1/2};$$

$$\operatorname{tg} \delta_k = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \operatorname{tg} k$$

on définit

$$| \psi'_k(n) > = e^{in\delta_k} | \psi_k(n) > .$$

Les éléments de matrice de l'hamiltonien s'écrivent alors :

$$< \psi'_k(n) | H | \psi'_{k'}(n) > = V_k(n)\, \delta_{kk'} \qquad (28)$$

$$< \psi'_k(n) | H | \psi'_{k'}(n \pm 1) > = \varepsilon_k\, \delta_{kk'} . \qquad (29)$$

Seuls les éléments entre des fonctions de même parité par rapport à n ne sont pas nuls. On construit des fonctions symétriques et antisymétriques.

Fonctions symétriques :

$$| \varphi_k(n) > = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[| \psi'_k(n) > + | \psi'_k(-n) > \right], \quad n > 0 \qquad (30)$$

$$| \varphi_k(0) > = | \psi'_k(0) > . \qquad (31)$$

Fonctions antisymétriques :

$$| \psi_k(n) > = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[| \psi'_k(n) > - | \psi'_k(-n) > \right], \quad n > 0 . \qquad (32)$$

Les éléments de matrice pour ces nouvelles fonctions deviennent :

$$< \varphi_k(n) | H | \varphi_k(n) > = V_k(n) \qquad (33)$$

$$< \varphi_k(n) | H | \varphi_k(n \pm 1) > = \varepsilon_k \quad n \neq 0, 1 \qquad (34)$$

$$< \varphi_k(0) | H | \varphi_k(1) > = \sqrt{2}\, \varepsilon_k . \qquad (35)$$

Au lieu de poursuivre la diagonalisation de l'hamiltonien, appliquons la théorie des perturbations, en considérant l'état d'exciton C. T. comme une perturbation pour l'état triplet. On obtient ainsi l'énergie $E(\mathrm{k})$.

La fonction propre de l'état triplet neutre étant $|\varphi_K(0) >$ on a

$$E(\mathrm{k}) = < \varphi_k(0) | H | \varphi_k(0) > + \frac{1}{E_{\mathrm{Tr}} - E_{\mathrm{C.T.}}} \left| < \varphi_k(0) | H | \varphi_k(1) > \right|^2 \qquad (36)$$

$$E(\mathrm{k}) = \frac{1}{N} \sum_{m_1, m_2} e^{-2ik(m_1 - m_2)} < m_1 | H | m_2 > + \frac{1}{E_{\mathrm{Tr}} - E_{\mathrm{C.T.}}}\, 2\, \varepsilon_k^2 . \qquad (37)$$

Il en résulte que le déplacement du centre de la

bande de l'état triplet (partie indépendante de k), dû au mélange avec un exciton C. T., est de la forme

$$\frac{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}{E_{\mathrm{Tr}} - E_{\mathrm{C.T.}}} .$$

La partie dépendante de k de l'énergie de l'état triplet s'écrit au total :

$$E(\mathbf{k}) = \left(2K_1 + \frac{4\,\varepsilon_1\,\varepsilon_2}{E_{\mathrm{Tr}} - E_{\mathrm{C.T.}}}\right)\cos 2\,\mathbf{k} . \qquad (38)$$

En utilisant ce modèle dans le cas des cristaux de Naphtalène et d'Anthracène, on tient compte de la contribution de l'exciton C. T dans la bande, en remplaçant l'intégrale d'échange K par

$$K + \frac{2\,\varepsilon_1\,\varepsilon_2}{E_{\mathrm{Tr}} - E_{\mathrm{C.T.}}} .$$

Ce dernier terme peut être important devant K (voir tableau III). Dans ce tableau les valeurs de ε_1 et ε_2 dans la contribution C. T. sont celles des intégrales de transfert.

Pour la différence $E_{\mathrm{Tr}} - E_{\mathrm{C.T.}}$, nous avons utilisé les valeurs proposées par Choi et al. [4], nous prenons donc pour l'Anthracène $E_{\mathrm{Tr}} - E_{\mathrm{C.T.}} = -1{,}5$ eV et pour le Naphtalène $-1{,}7$ eV. Ces valeurs sont en fait déterminées à $\pm$ 0,2 eV près.

2) *Dimère* : Pour évaluer l'influence des excitons transfert de charge sur le dédoublement de Davydov, on peut étudier le cas du dimère [27] qui est alors immédiatement généralisable au cas du cristal. On construit d'abord les fonctions d'onde représentant les états stationnaires du dimère, formé des deux molécules m et n, en utilisant à nouveau la théorie des perturbations. On a :

$$\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \times$$

$$\times\left[(|\,m, m) > \pm |\,n, n >) + \lambda(|\,m, n > \pm |\,n, m >)\right] \qquad (39)$$

où $|m, m >$ représente un état où la molécule m est à l'état triplet, la molécule n étant dans l'état fondamental.

$|m, n >$ représente un état où la charge positive est sur la molécule m et la charge négative sur la molécule n.

En utilisant la théorie des perturbations, et en négligeant la non-orthogonalité des fonctions d'ondes du triplet neutre et du triplet transfert de charge, on obtient immédiatement :

$$\lambda = \frac{1}{2(E_{\mathrm{Tr}} - E_{\mathrm{C.T.}})} \times$$

$$\times\left[< m, m \mid H \mid m, n > + < n, n \mid H \mid n, m > \pm\right.$$

$$\left.\pm(< m, m \mid H \mid n, m > + < n, n \mid H \mid m, n >)\right] . \qquad (40)$$

On notera :

$$< m, m \mid H \mid m, m > = E_{1r}$$

$$< m, m \mid H \mid n, n > = K$$

$$< m, m \mid H \mid m, n > = B(m, n)$$

$$< n, n \mid H \mid n, m > = B(n, m)$$

$$\overline{B} = \tfrac{1}{2}\left[B(m, n) + B(n, m)\right] .$$

$$< m, m \mid H \mid n, m > = C(m, n)$$

$$< n, n \mid H \mid m, n > = C(n, m)$$

$$\overline{C} = \tfrac{1}{2}\left[C(m, n) + C(n, m)\right] .$$

Une évaluation des éléments de matrice B et C montre que B est peu différent de l'intégrale de transfert des électrons et C de celle des trous.

On a

$$\lambda^2 = \frac{1}{(E_{\mathrm{Tr}} - E_{\mathrm{C.T.}})^2}\left[\overline{B}^2 + \overline{C}^2 \pm 2\,\overline{B}\,\overline{C}\right] \qquad (41)$$

et l'énergie du dimère devient

$$E_{\pm} = E_{Tr} + \frac{\overline{B}^2 + \overline{C}^2}{E_{\mathrm{Tr}} - E_{\mathrm{C.T.}}} \pm \left[K + \frac{2\,\overline{B}\,\overline{C}}{E_{\mathrm{Tr}} - E_{\mathrm{C.T.}}}\right] . \qquad (42)$$

cette expression montre que l'intégrale de transfert de l'état triplet entre les deux molécules est modifiée

par $\dfrac{2\,B\,C}{E_{Tr} - E_{CT}}$.

Ce résultat précise celui obtenu à partir du modèle à une dimension.

Lorsque les deux molécules du dimère sont en position non équivalente du point de vue de la translation, et que l'on retient les mêmes conventions que précédemment, pour une symétrie u du site, ce qui est le cas pour les triplets, l'état ψ_- est de symétrie B_u et l'état ψ_+ de symétrie A_u. Le dédoublement de Davydov s'obtient alors en additionnant la contribution de toutes les molécules voisines d'une molécule donnée et qui ne sont pas dans une position équivalente à celle-ci et en utilisant pour chaque couple de molécules le résultat obtenu pour le dimère correspondant.

3) *Cristal à trois dimensions* : Un calcul tenant compte de la symétrie complète du cristal a été réalisé par Choi et al. [4], avec les mêmes approximations que dans le cas traité ci-dessus d'un cristal à une dimension : on se limite à l'interaction entre l'exciton triplet neutre et l'exciton C. T. triplet correspondant à deux molécules voisines. Le calcul de l'énergie se fait par perturbation au second ordre et n'est réalisé que pour $\mathbf{k} = 0$. On commence par construire les fonctions d'onde C. T. de symétrie A_u et B_u. Elles sont ensuite orthogonalisées à la fonction d'onde du triplet neutre. L'expression de l'énergie permet de déterminer le

dédoublement de Davydov :

$$\Delta\varepsilon = E_{B_u} - E_{A_u} =$$

$$= -\frac{16[\bar{C}(0,\tau)\,\bar{B}(0,\tau)+\bar{C}(0,c+\tau)\,\bar{B}(0,c+\bar{\tau})]}{E_{\mathrm{Tr}} - E_{\mathrm{C.T.}}} \qquad (43)$$

où τ est le vecteur allant de la molécule (000) à la molécule ($a/2$ $b/2$ 0). Le signe moins dans cette formule ne figure pas dans la formule 22 de [4], car les groupes d'échange choisis sont différents. Cette différence de signe est purement formelle, elle n'a évidemment aucune incidence sur la comparaison avec l'expérience. On constate ainsi que les résultats obtenus pour le dédoublement de Davydov sont identiques à ceux obtenus par l'intermédiaire du modèle du dimère. L'expression des B et $\bar{C}$ donnée dans [4] tient compte de la non orthogonalité de la fonction d'onde du triplet neutre et de celle du triplet de transfert de charge. Cette correction d'orthogonalité est faible car le recouvrement entre orbitales sur des molécules voisines est lui-même faible. Les expressions de $\bar{B}$ et C figurant dans [4] sont donc identiques à cette correction d'orthogonalité près, à celles figurant dans le paragraphe II.B, b, 2 (voir tableau IV).

III. Comparaison avec les résultats expérimentaux. — 1. Transport des charges et des excitons triplets. — Les intégrales de transfert interviennent dans l'expression des tenseurs de diffusion des charges et des excitons triplets. Néanmoins, quel que soit le modèle de transport choisi, l'anisotropie du tenseur de diffusion n'est pas uniquement due à l'anisotropie des intégrales de transfert [6, 7]. Une contribution à l'anisotropie peut venir de l'interaction avec les phonons qu'il faudrait calculer explicitement. Comme cette interaction n'a été prise en considération que pour les porteurs de charge et que ces résultats ne sont cohérents que pour d'importantes intégrales de transfert, c'est-à-dire pour les déplacements dans les plans (a, b), des cristaux considérés, la comparaison entre l'anisotropie expérimentale et l'anisotropie calculée à partir des intégrales de transfert n'est vraiment significative que dans ce cas. Dans le plan (a, b) il y a bon accord [7] entre anisotropie calculée et expérimentale (l'anisotropie de l'interaction exciton-phonon est très faible).

Le problème du coefficient de diffusion des électrons dans la direction c' dans l'Anthracène et le Naphtalène est plus délicat. La mobilité expérimentale dans cette direction est voisine des mobilités électroniques dans le plan (a, b). L'anisotropie ne dépasse pas 4 pour l'Anthracène [7] et 2 pour le Naphtalène [11]. Ces rapports sont beaucoup plus petits que les rapports correspondants des intégrales de transfert et *a fortiori* de leurs carrés. Le comportement en fonction de la température de la mobilité dans cette direction est aussi particulier. Tout ceci semble indiquer que l'on a dans ce cas un transport assisté par les phonons, où interviennent non seulement des I. T. à l'équilibre, mais aussi leur dérivée par rapport aux déplacements élémentaires autour des positions d'équilibre [7]. On a pu vérifier en effet que, pour une rotation de la molécule dans son plan, l'intégrale de transfert pouvait atteindre jusqu'à 5 ou 10 fois sa valeur à l'équilibre pour des angles de rotation accessibles aux températures considérées [28]. L'anisotropie expérimentale ne peut donc pas être directement comparée dans ce cas avec l'anisotropie des intégrales de transfert à l'équilibre.

Le tenseur de diffusion des triplets a été mesuré dans l'Anthracène [10, 29] (voir tableau V). Il fait apparaître une faible anisotropie dans le plan (a, b), ce qui est approximativement conforme à la faible anisotropie des intégrales de transfert. Mais l'absence d'étude de l'anisotropie de l'interaction exciton-phonon ne permet pas une comparaison rigoureuse. Dans la direction c', la contribution C. T. diminue considérablement l'anisotropie, beaucoup moins cependant que ne le trouve Levine et al. [10]. Cette diminution s'explique par la présence dans cette contribution d'intégrales de transfert pour les trous, dont l'anisotropie est beaucoup plus faible qu'elle ne l'est pour les électrons. Au total, il semble bien que pour les triplets comme pour les électrons, dans l'Anthracène et le Naphtalène, les valeurs des I. T. dans la direction c' (avec surtout la molécule $a/2$ $b/2$ c) soient beaucoup plus faibles que ne le laisse prévoir l'anisotropie expérimentale du tenseur de diffusion [29]. Il est vraisemblable qu'il faudra alors un traitement analogue, du point de vue de la théorie de transport, pour résoudre cette contradiction dans l'un et l'autre cas. Ceci n'apparaissait pas en comparant les calculs de [10] avec les résultats de [29] où, au contraire, une contribution C. T. beaucoup plus grande semblait rendre compte correctement de l'anisotropie observée.

Enfin, on peut voir que l'effet de la variation de la température sur certaines intégrales de transfert n'est pas négligeable dans l'Anthracène. La contribution C. T. de la molécule $\left(\frac{a}{2}\,\frac{b}{2}\,0\right)$ par exemple, fait varier l'intégrale de transfert totale correspondant d'un facteur 2 entre 300° et 95 °K. Mais la variation d'ensemble des intégrales de transfert, et avec la température reste faible [30].

2. Dédoublement de Davydov. — Hochstrasser [27] a montré que le niveau d'énergie $A_u(+)$ est atteint en absorption par une lumière polarisée parallèlement à l'axe a et le niveau $B_u(-)$ par une lumière polarisée parallèlement à l'axe b, dans la mesure où la voie de couplage spin-orbite est orientée le long du grand axe de la molécule [31], et le moment de transition est polarisé perpendiculairement au plan de la molécule, ce qui permet en pratique de n'observer qu'un seul niveau à la fois.

Le mélange de fonctions d'onde C. T. aux fonctions

TABLEAU V

Diffusion des triplets

Rapport des coefficients de diffusion	Naphtalène			Anthracène		
	Echange	Total	Exp^t	Echange	Total	Exp^t [29]
$\frac{D_{bb}}{D_{aa}}$	1	0,5		0,8	2	1,1 à 1,4
$\frac{D_{c'c'}}{D_{aa}}$	1×10^{-4}	4×10^{-4}		10^{-4}	2×10^{-4}	$10^{-1} - 5 \times 10^{-2}$

Les rapports déterminant l'anisotropie sont dans l'approximation d'un temps de relaxation constant, $\tau = \tau(\mathbf{k})$ donnés par :

$$\frac{D_{bb}}{D_{aa}} = \frac{b^2}{a^2} \frac{2\, I^2_{(0b0)} + I^2_{(a/2,b/2,0)}}{I^2_{(a/2,b/2,0)}}$$

$$\frac{D_{c'c'}}{D_{aa}} = \frac{4\, c'^2}{a^2} \frac{I^2_{(a/2,b/2,c)}}{I^2_{(a/2,b/2,0)}}$$

où $I_{(ijk)}$ est l'intégrale d'échange sans ou avec la contribution des C. T. entre la molécule (0, 0, 0) et la molécule (i, j, k).

d'onde des états singulets et triplets neutres, ne modifie pas l'analyse de Hochstrasser sur les rapports d'intensité d'absorption pour les deux polarisations possibles. En effet, le couplage spin-orbite relie état C. T. singulet à état C. T. triplet et cet élément de matrice est multiplié successivement par les coefficients de mélange des états C. T. avec les états neutres correspondants. Ces coefficients de mélange sont de chacun de l'ordre de 10^{-2}. Par ailleurs, l'élément de matrice du couplage spin-orbite entre les états C. T. de parités différentes ne peut guère être plus élevé que le même élément entre états neutres de même écart énergétique à l'intérieur d'une molécule.

Cette analyse est valable pour l'Anthracène et le Naphtalène.

a) *Anthracène* : Les résultats expérimentaux à 4,2 °K [9] montrent dans le cas de l'Anthracène que pour la transition Singulet-Triplet 0-0, le niveau d'énergie le plus bas 14.742 cm^{-1} est atteint en lumière polarisée parallèlement à l'axe a. Le niveau supérieur 14.764 cm^{-1} est atteint pour une polarisation **b**. Le rapport des intensités d'absorption est $\frac{I//a}{I//b} = 4$. Ces résultats sont confirmés à température ordinaire [32] où l'écart d'énergie est alors en valeur absolue de 17 cm^{-1} et où $\frac{I//a}{I//b} = 2{,}7$. Le rapport théorique calculé par Hochstrasser à 95 °K est de 3,62.

Ceci conduit à la relation $E_{B_u} - E_{A_u} = 22$ cm^{-1} à 4,2 °K et $E_{A_u} - E_{B_u} = 17$ cm^{-1} à 300 °K. Les résultats numériques (tableau IV) donnent

$$E_{B_u} - E_{A_u} = 63 \text{ cm}^{-1} \text{ à } 300 \text{ °K}$$

et $$E_{B_u} - E_{A_u} = 124 \text{ cm}^{-1} \text{ à } 95 \text{ °K}.$$

La comparaison des valeurs théoriques et expérimentales doit tenir compte de la valeur du facteur de Franck Condon par la transition $0 \rightarrow 0$ qui, expérimentalement est de l'ordre de 0,175 (à température ordinaire $T \simeq 300$ °K). Il faut en effet multiplier la valeur théorique par le facteur 0,175 pour la comparer à la valeur expérimentale (à température ordinaire). On voit que l'accord est excellent aussi bien en valeur absolue qu'en signe (11 cm^{-1} théoriquement et 17 cm^{-1} expérimentalement). Les calculs antérieurs [4] montraient un accord en valeur absolue mais pas en signe. La raison en était une mauvaise valeur affectée à la contribution C. T. En effet, nous montrons ici que la contribution C. T. est dominante et qu'elle impose son signe.

La tendance à l'augmentation du dédoublement quand la température diminue est effectivement observée quand on compare les résultats de Avakian [33] 17 cm^{-1} à 300 °K à ceux de Clarke [9] 21 cm^{-1} à 4,2 °K. Néanmoins, une étude récente [33] montre bien une tendance à l'augmentation lorsque la température passe de 250° à 100 °K mais entre 350 °K et 250 °K, le dédoublement de Davydov augmenterait avec la température.

b) *Naphtalène* : Des mesures récentes [34, 35] à 4,2 °K montrent que, pour la transition $0 \rightarrow 0$, le niveau d'énergie le plus bas à 21.202 cm^{-1} est obtenu en lumière polarisée//b et que le niveau d'énergie le plus élevé, à 21.212 cm^{-1} est obtenu en lumière polarisée//a. Le rapport d'intensité est $\frac{I//b}{I//a} = 4$. Le rapport théorique [35] est aussi de l'ordre de 4. Cette fois-ci l'attribution est opposée à celle de l'Anthracène. On a en effet, d'après l'analyse de Hochstrasser [27], $E_{B_u} - E_{A_u} = -10$ cm^{-1}. On peut comparer, à la variation de la structure du cristal près, cette valeur à celle que nous avons calculée, effectée d'un facteur de Franck Condon de l'ordre de 0,15 [36] : $E_{B_u} - E_{A_u} = -9$ cm^{-1}. Dans ce cas encore, l'accord

est excellent. Le signe de la contribution C. T. est opposé à celui de l'Anthracène, à cause d'une inversion du signe de l'intégrale de transfert des électrons.

D'autre part, Hanson et Robinson [34] ont montré expérimentalement que l'écart entre le centre de gravité des composants de Davydov et la position observée en phosphorescence de la raie (0,0) du triplet de la molécule de Naphtalène, était faible.

Cet écart est donné dans la théorie par le double de la valeur des intégrales de transfert des excitations triplets entre molécules équivalentes. Seules l'intégrale de transfert entre les molécules (000) et (0 b 0) est importante. Si l'on se limite à l'intégrale d'échange seule le résultat du calcul est 8×10^{-4} eV (cf. tableau) alors qu'en tenant compte de la contribution C. T. on obtient 1×10^{-4}.

Le résultat expérimental est approximativement de -1×10^{-4} eV. On voit que même en tenant compte du facteur de Frank-Condon, l'accord est meilleur entre la valeur expérimentale et le résultat de calcul complet (échange + C. T.).

Conclusion. — Nous avons recalculé les différentes intégrales de transfert qui interviennent dans le transport des charges et des triplets, dans les cristaux aromatiques d'Anthracène et de Naphtalène. Les résultats obtenus sont surtout différents des résultats publiés antérieurement dans le cas de la contribution des excitons de transfert de charge aux intégrales de transfert des triplets. Cette différence nous permet de rendre compte de la valeur et du signe du dédoublement de Davydov dans l'Anthracène et dans le Naphtalène. La contribution dominante au dédoublement de Davydov du premier triplet de l'Anthracène est due aux excitons de transfert de charge. Cette contribution impose son signe, qui est opposé à celui de la contribution échange neutre dans le cas de l'Anthracène. Une telle inversion de signe n'existe pas dans le Naphtalène et la contribution des excitons de transfert de charge y est en moyenne plus faible que celle des triplets neutres.

La détermination récente des structures de l'Anthracène à 95 °K, et surtout du Naphtalène deutéré à 300 °K, a permis d'y calculer les intégrales de transfert. La comparaison avec celles des cristaux de référence (Anthracène et Naphtalène non deutéré, à 300 °K), montre que les faibles modifications de structure ont peu d'effet sur les intégrales de transfert.

Enfin, en se fondant sur un modèle de transport très simplifié, qui suppose un temps de relaxation isotrope et indépendant de l'énergie, on peut comparer anisotropies expérimentale et théorique, pour les tenseurs de mobilité des charges et de diffusivité des triplets. Dans l'Anthracène, où ces deux tenseurs ont été mesurés, on constate que les intégrales de transfert calculées ne peuvent pas rendre compte de la faible différence expérimentale entre les directions du plan (a, b) et la direction perpendiculaire à ce plan. Une théorie du transport des charges et des triplets, devra tenir compte de ce fait et possédera donc certaines caractéristiques communes quand on comparera le déplacement des charges et celui des triplets.

Annexe. — I. Evaluation des éléments de matrice $B(m, n)$ et $C(m, n)$. — Pour calculer ces éléments, il suffit de considérer l'interaction entre les deux molécules m et n, et plus particulièrement l'interaction entre les 4 électrons situés sur les orbitales $R/2$ et $R/2 + 1$.

Les fonctions d'onde déjà utilisées [3] sont, soit les fonctions d'onde des orbitales de Hückel, soit les fonctions S. C. F. données par Hoyland et Goodman [38]. Les résultats obtenus par l'une ou l'autre sont très peu différents [3]. Nous avons dans la suite des calculs utilisé les premières que nous noterons, u_m^i où i est l'orbitale et m la molécule. Ces fonctions d'ondes moléculaires sont des combinaisons linéaires des fonctions d'onde d'orbitale des atomes de carbone. $u^i = \sum_p C_p^i w_p$ où w_p est la fonction d'onde du p-ième atome de carbone, et C_p^i le coefficient de Hückel correspondant. Nous prenons pour les fonctions d'onde atomiques des combinaisons linéaires de fonctions de Slater :

$$w_P = (\mathbf{n}.\mathbf{r}) \sum_{i=1}^{4} a_i \left(\frac{\alpha_i^5}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\alpha_i r} \qquad (A1)$$

où $\mathbf{n}$ est la normale au plan de la molécule, a_i et α_i sont donnés par Clementi et Roothan (37).

La fonction d'onde du triplet s'écrit :

$$|\, mn.\, m\,> = \mathcal{A}\left[u_m^{R/2}(1)\, u_m^{R/2+1}(2)\, u_n^{R/2}(3)\, u_n^{R/2}(4)\right] \qquad (A2)$$

et celle de l'exciton C. T. :

$$|\, mn\,> = \mathcal{A}\left[u_m^{R/2}(1)\, u_n^{R/2+1}(2)\, u_n^{R/2}(3)\, u_m^{R/2}(4)\right] \qquad (A3)$$

où $\mathcal{A}$ est l'opération d'antisymétrisation électronique. Nous prenons le triplet et l'exciton C. T. dans le même état de spin, ici $S = 1$, $Sz = -1$. La fonction u correspond à un spin $+\frac{1}{2}$ et la fonction $\bar{u}$ à un spin $-\frac{1}{2}$.

L'hamiltonien pour ces 4 électrons a la forme :

$$H = \sum_{i=1}^{4} \left[T_i + H_m^c(i) + H_n^c(i) + \sum_{j<i} \frac{1}{r_{ij}} \right] \qquad (A4)$$

où T_i est l'opérateur énergie cinétique de l'électron i, $H_m^c(i)$ le potentiel dû à la m-ième molécule avec $R/2 - 1$ orbitales pleines, soit une molécule doublement ionisée positivement.

$1/r_{ij}$ représente l'interaction entre les quatre électrons des orbitales $R/2$ et $R/2 + 1$.

On peut donc écrire :

$$H_m^c(i) = V_m^{Nuc} + \sum_{j=1}^{R/2-1} (2 J_{ij} - K_{ij}) \qquad (A5)$$

où J_m^s est l'opérateur de Coulomb :

$$J_m^s\, u_n^i(1) = \int \frac{|\, u_m^s(2)\,|^2}{r_{12}}\, d\tau_2\, u_n^i(1)$$

et K_m^s est l'opérateur d'échange :

$$K_m^s\, u_n^i(1) = \int \frac{u_m^s(2)\, u_n^i(2)}{r_{12}}\, d\tau_2\, u_m^s(1)\,.$$

V_m^{Nuc} est la somme des potentiels de chaque atome de carbone de la molécule portant chacun une charge positive ponctuelle.

Pour le calcul, nous utiliserons le potentiel de Goeppert-Mayer et Sklar $V^{G.M.S.}$ définit par :

$$V_m^{G.M.S.} = V_m^{Nuc} + \sum_{s=1}^{N/2} 2\, J_m^s\,. \qquad \text{(A6)}$$

Les fonctions d'onde moléculaires utilisées étant peu différentes des fonctions S. C. F. [38] elles satisfont à l'équation de Hartree-Fock à un électron

$$F_n(i)\, u_n^s(i) = \varepsilon^s\, u_n^s(i) \qquad \text{(A7)}$$

où F_n est l'opérateur de Fock de la molécule n [39]

$$F_m(i) = T_i + V_m^{Nuc} + \sum_{s=1}^{R/2} (2\, J_m^s - K_m^s) \qquad \text{(A8)}$$

$$F_m(i) = T_i + H_m^c + 2\, J_n^{R/2} - K_n^{R/2}\,. \qquad \text{(A9)}$$

On a :

$$B(m, n) = < \mathcal{A}[\bar{u}_m^{R/2}(1)\, \bar{u}_m^{R/2+1}(2)\, u_n^{R/2}(3)\, \bar{u}_n^{R/2}(4)]\, |\, H\, |\, \mathcal{A}[\bar{u}_m^{R/2}(1)\, \bar{u}_n^{R/2+1}(2)\, u_n^{R/2}(3)\, \bar{u}_n^{R/2}(4)] > . \qquad \text{(A10)}$$

Cet élément de matrice est égal à [40]

$$B(m, n) = < \bar{u}_m^{R/2}(1)\, \bar{u}_m^{R/2+1}(2)\, u_n^{R/2}(3)\, u_n^{R/2}(4)\, |\, H\, |\, \mathcal{A}[\bar{u}_m^{R/2}(1)\, \bar{u}_n^{R/2+1}(2)\, u_n^{R/2}(3)\, \bar{u}_n^{R/2}(4)] > . \qquad \text{(A11)}$$

On obtient :

$$B(m, n) = < u_m^{R/2+1} \,|\, T + H_m^c + H_n^c + J_m^{R/2} + 2\, J_n^{R/2} - K_n^{R/2} - K_m^{R/2} \,|\, u_n^{R/2+1} > \qquad \text{(A12)}$$

et l'on a

$$< u_m^{R/2+1} \,|\, F_m \,|\, u_n^{R/2+1} > = \varepsilon_m^{R/2+1} < u_m^{R/2+1} \,|\, u_n^{R/2+1} > = 0$$

d'où

$$B(m, n) = < u_m^{R/2+1} \,|\, V_n^{G.M.S.} - \sum_{s=1}^{R/2} K_n^s - J_m^{R/2} \,|\, u_n^{R/2+1} > . \qquad \text{(A13)}$$

Par un calcul semblable, on obtient :

$$C(m, n) = < \mathcal{A}[u_m^{R/2}(1)\, u_m^{R/2+1}(2)\, u_n^{R/2}(3)\, \bar{u}_n^{R/2}(4)]\, |\, H\, |\, \times \mathcal{A}[u_n^{R/2}(1)\, \bar{u}_m^{R/2+1}(2)\, u_m^{R/2}(3)\, \bar{u}_m^{R/2}(4)] > \qquad \text{(A14)}$$

$$C(m, n) = < u_n^{R/2} \,|\, - V_n^{G.M.S.} + \sum_{s=1}^{R/2} K_n^s - J_m^{R/2+1} \,|\, u_m^{R/2} > \qquad \text{(A15)}$$

en remarquant que

$$< u_n^{R/2} \,|\, J_n^{R/2} \,|\, u_m^{R/2} > = < u_n^{R/2} \,|\, K_m^{R/2} \,|\, u_n^{R/2} >$$

on notera que les expressions de $B(m, n)$ et de $C(m, n)$ sont différentes de celles proposées par Choi et al. [4] ou par Jortner et al. [5].

a) *Evaluation des intégrales moléculaires.* — Nous négligerons dans ces calculs les intégrales atomiques à 3 centres [3].

1) $< u_n \,|\, V_n^{G.M.S.} \,|\, u_m >$.

Le potentiel $V_n^{G.M.S.}$ s'écrit $V^{G.M.S.} = \sum_i V_i$ où V_i est l'énergie potentielle de l'atome de carbone neutre [7] [41].

On obtient

$$V_i = -\frac{e^2}{r_i}\left[\sum_{kl} \frac{a_l\, \alpha_l^{5/2}\, a_k\, \alpha_k^{5/2}}{\beta_{kl}^5}\right]^{-1} \times \sum_{kl} e^{-2\beta_{kl} r_i} \frac{a_k\, \alpha_k^{5/2}\, a_l\, \alpha_l^{5/2}}{\beta_{kl}^5} \times \left[\frac{4}{3}(\beta_{kl}\, r_i)^3 + 4(\beta_{kl}\, r_i)^2 + 6\, \beta_{kl}\, r_i + 4\right] \qquad \text{(A16)}$$

où

$$\beta_{kl} = \tfrac{1}{2}\,[\alpha_k + \alpha_l]$$

d'où :

$$< u_n^{R/2} \,|\, V_n^{G.M.S.} \,|\, u_m^{R/2} > = \sum_{i,j} C_{i,n}^{R/2}\, C_{j,m}^{R/2} \int \omega_i^n\, V_i^n\, \omega_j^m\, dV\,. \qquad \text{(A17)}$$

2) $\left\langle u_n^{R/2} \middle|\, \sum_1^{R/2} K_n^s \,\middle|\, u_m^{R/2} \right>$.

$$\left\langle u_n^{R/2} \middle|\, \sum_1^{R/2} K_n^s \,\middle|\, u_m^{R/2} \right> = \sum_{s=1}^{R/2} \left\langle u_n^{R/2}(1)\, u_n^s(2) \middle|\, \frac{1}{r_{12}} \,\middle|\, u_m^{R/2}(2)\, u_n^s(1) \right\rangle = \sum_{s=1}^{R/2} \sum_{i,j} C_{i,n}^{R/2} (C_{i,n}^s)^2\, C_{j,m}^{R/2} \times < \omega_i^n(1)\, \omega_i^n(1) \,|\, \omega_i^n(2)\, \omega_j^m(2) > . \qquad \text{(A18)}$$

D'après la relation de Coulson-Rushbrooke

$$\sum_{s=1}^{R/2} (C_{in}^s)^2 = \frac{1}{2}$$

d'où

$$\left\langle u_n^{R/2} \left| \sum_{1=s}^{R/2} K_n^s \right| u_m^{R/2} \right\rangle =$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i,j} C_{i,n}^{R/2} C_{j,m}^{R/2} < \omega_i^n(1)\, \omega_i^n(1) \mid \omega_i^n(2)\, \omega_j^m(2) > . \quad \text{(A19)}$$

3) $< u_n^{R/2} \mid J_m^{R/2+1} \mid u_m^{R/2} > .$

$$< u_n^{R/2} \mid J_m^{R/2+1} \mid u_m^{R/2} >$$

$$= \sum_{ij} C_{in}^{R/2} C_{jm}^{R/2+1} C_{jm}^{R/2+1} C_{jm}^{R/2} \times$$

$$\times < \omega_j^m(1)\, \omega_j^m(2) \mid \omega_i^n(2)\, \omega_j^m(2) > . \quad \text{(A20)}$$

4) $\left\langle u_n^{R/2}(1)\, u_m^{R/2}(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| u_n^{R/2+1}(2)\, u_m^{R/2+1}(2) \right\rangle .$

$$\left\langle u_n^{R/2}(1)\, u_m^{R/2}(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| u_n^{R/2+1}(2)\, u_m^{R/2+1}(2) \right\rangle =$$

$$= \sum_{ij} C_{in}^{R/2} C_{jn}^{R/2+1} C_{jm}^{R/2} C_{jm}^{R/2+1} \times$$

$$\times < \omega_i^n(1)\, \omega_j^m(1) \mid \omega_i^n(2)\, \omega_j^m(2) > . \quad \text{(A21)}$$

Les intégrales 2) et 3) font intervenir les mêmes intégrales atomiques hybrides.

b) *Evaluation des intégrales atomiques.* — Ces intégrales peuvent être décomposées en différentes intégrales de base [42] dépendant uniquement de la distance entre les atomes, avec des coefficients déterminant la géométrie de l'ensemble.

Pour cette décomposition nous choisissons les axes de coordonnées de la figure A1.

FIG. A1. — *i* et *j* sont des atomes appartenant respectivement aux molécules *n* (normale **n**) et **m** (normale).

L'axe *z* joint les deux atomes *i* et *j*, **n** et **m** sont les normales aux molécules auxquelles appartiennent les atomes *i* et *j* respectivement. Ces normales **n** et **m** sont évidemment déduites l'une de l'autre à l'aide des opérations du groupe d'interchange C_2, comme les molécules correspondantes. L'axe y_i est choisi orthogonal à la normale **n**.

On définit les axes en *j* :

$$x_j = x_i \; ; \quad y_j = y_i \; ; \; z_j = -z_i .$$

Les coefficients géométriques sont :

$A = \mathbf{n}.\mathbf{x}_i$ $\quad B = \mathbf{n}.\mathbf{y}_i = 0$ $\quad C = \mathbf{n}.\mathbf{z}_i$

$D = \mathbf{m}.\mathbf{x}_j$ $\quad E = \mathbf{m}.\mathbf{y}_j$ $\quad F = \mathbf{m}.\mathbf{z}_j .$

Nous prenons des notations semblables à celles de Kotani [42]

$$P_{x_i} = (\mathbf{x}_i.\mathbf{r}_i) \sum_{p=1}^{L} a_p e^{-\alpha j r p}$$

de même Py_i et Pz_i

$$P_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(P_x + iP_y) \quad \text{et} \quad P_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(P_x - iP_y).$$

Si on prend la convention :

$$< P_1\, P_2 \mid P_3\, P_4 > = \int P_1(1)\, P_2^*(1) \frac{1}{r_{12}} P_3^*(2)\, P_4(2) .$$

On obtient :

$$< \omega_j(1)\, \omega_i(1) \mid \omega_i(2)\, \omega_i(2) > =$$

$$= A^3 D[< P_+ P_+ \mid P_+ P_+ > +$$

$$+ \tfrac{1}{2} < P_+ P_- \mid P_+ P_- >] +$$

$$+ AC^2 D[< P_z P_z \mid P_+ P_+ > + 2 < P_z P_+ \mid P_z P_+ >]$$

$$+ A^2 CF[< P_+ P_+ \mid P_z P_z > + 2 < P_z P_+ \mid P_- P_z >]$$

$$+ C^3 F < P_z P_z \mid P_z P_z > . \quad \text{(A22)}$$

Les deux intégrales de base $< P_z P_z / P_z P_z >$ et $< P_+ P_+ / P_z P_z >$ on des valeurs prépondérantes, elles sont multipliées respectivement par $C^3 F$ et $A^2 CF$. Or on peut remarquer que si on les suppose égales on a en facteur

$$C^3 F + A^2 CF = CF(C^2 + A^2) = CF .$$

Or le coefficient géométrique *CF* reste inchangé quand on change le sens du transfert entre les deux molécules c'est-à-dire lorsqu'on intervertit la molécule de départ et la molécule d'arrivée, même si elles ne sont pas équivalentes du point de vue de la translation.

C'est la raison pour laquelle dans l'Anthracène et le Naphtalène les intégrales

$$\left\langle \varphi_j \left| \sum_s K_j^s \right| \varphi_i \right\rangle \quad \text{et} \quad \left\langle \varphi_i \left| \sum_s K_i^s \right| \varphi_i \right\rangle$$

entre deux molécules translationnellement inéquivalentes sont peu différentes.

Pour l'intégrale atomique d'échange, on obtient avec une décomposition semblable :

$$< \omega_i(1)\, \omega_j(1) \mid \omega_i(2)\, \omega_j(2) > =$$

$$= A^2 D^2 < P_+ P_+ \mid P_- P_- > +$$

$$+ \frac{A^2(D^2 - E^2)}{2} < P_+ P_- \mid P_- P_+ >$$

$$+ [A^2 F^2 + C^2(D^2 + E^2)] < P_+ P_z \mid P_- P_z >$$

$$+ 2ACD[< P_+ P_z \mid P_z P_+ > + < P_+ P_+ \mid P_z P_z >]$$

$$+ C^2 F^2 < P_z P_z \mid P_z P_z > \quad \text{(A23)}$$

avec la notation

$$< P_1\, P_2 \mid P_3\, P_4 > =$$

TABLEAU VI

Molécules	Naphtalène h_8									Naphtalène d_8								
	$a/2$	$b/20$	$a/2$	$b/2$	c	0	b	0	0	0	c	0	b	c	a	0	c	$a/2$	$b/2$	0	$a/2$	$b/2$	c	0	b	0	0	0	c	0	b	c	a	0	c
Rec. trou	(—)	21,55	(+)	20,03	+	45,80	—	0,39		— 0,86		— 7,89						(—)	20,07		(+)	20,19		48,06	—	0,23		— 0,87		— 7,76					
Rec. électron		+ 17,75		+ 1,67	—	7,92	+	0,77		— 0,12		— 1,56							17,11			1,73	—	8,40	—	1,09		— 0,13		— 1,55					
$< u_1^{N/2} \mid V_1^{C\cdot M\cdot S} \mid u_n^{N/2} >$	(+)	— 29,86	(—)	+ 33,97	—	97,02	+	0,25		+ 0,38		+ 8,07						(+)	— 26,95		(—)	+ 34,47	—	103,02	—	0,47		— 0,39		— 7,89					
$< u_1^{N/2+1} \mid V_1^{C\cdot M\cdot S} \mid u_n^{N/2+1} >$		— 54,62		— 3,68	+	22,01	—	4,86		+ 0,06	×	1,90							— 52,75			— 3,83	+	23,47	—	5,53		0,07		1,88					
$\sum_{s=1}^{N/2} < u_1^{N/2} \mid K_n^s \mid u_n^{N/2} >$	(—)	+ 116,42	(+)	— 111,76	+	288,51	—	0,19		— 2,69		— 38,01						(—)	+ 107,16		(+)	— 112,92	+	304,27		0,60		— 2,74		— 37,26					
$\sum_{s=1}^{N/2} < u_n^{N/2} \mid K_1^s \mid u_1^{N/2} >$	(—)	+ 119,11	(+)	— 109,76	+	288,51	—	0,19		— 2,69		— 38,01						(—)	+ 109,97		(+)	— 111,90	+	304,27	+	0,60		— 2,74		— 37,26					
$\sum_{s=1}^{N/2} < u_1^{N/2+1} \mid K_n^s \mid u_n^{N/2+1} >$		+ 136,54		+ 10,47	—	56,74	+	10,61		— 0,42		— 8,23							131,78			+ 10,93	—	60,30		12,56		— 0,45		— 8,15					
$\sum_{s=1}^{N/2} < u_n^{N/2+1} \mid K_1^s \mid u_1^{N/2+1} >$		+ 135,18		+ 9,89	—	56,74	—	10,61		— 0,42		— 8,23							+ 130,48			+ 10,33	—	60,30	—	12,56		— 0,45		— 8,15					
$< u_1^{N/2} \mid J_n^{N/2+1} \mid u_n^{N/2} >$	(—)	+ 25,07	(+)	— 22,55	+	88,94	—	0,11		— 0,71		— 10,53						(—)	+ 22,28		(+)	— 22,76	+	93,95	—	0,03		— 0,73		— 10,38					
$< u_n^{N/2} \mid J_1^{N/2+1} \mid u_1^{N/2} >$	(—)	+ 22,97	(+)	— 27,04	+	88,94	—	0,11		— 0,71		— 10,53						(—)	+ 21,52		(+)	— 27,35	+	93,95	—	0,03		— 0,73		— 10,38					
$< u_1^{N/2+1} \mid J_n^{N/2} \mid u_n^{N/2+1} >$		+ 63,79		— 1,57	—	31,14	+	1,61		— 0,09		— 0,91							+ 62,26			— 1,53	—	33,10	+	1,81		0,10		— 0,88					
$< u_n^{N/2+1} \mid J_1^{N/2} \mid u_1^{N/2+1} >$		+ 33,73		— 3,77	—	31,14	+	1,61		— 0,09		— 0,91							+ 33,15			— 3,90	—	33,10	+	1,81		— 0,10		— 0,88					
I Echange	(—)	+ 6,11	(—)	+ 0,03	+	4,12	+	0,000 1		0		— 0,004						(—)	+ 5,93		(—)	+ 0,04	+	4,59		0		0		— 0,004					

TABLEAU VII

Molécules	Anthracène (290 °K)															Anthracène (95 °K)													
	$a/2$	$b/2$	0	$a/2$	$b/2$	c	0	b	0	0	0	c	0	b	c	a	0	c	$a/2$	$b/2$	0	$a/2$	$b/2$	c	0	b	0	0	0	c	0	b	c	a	0	c
Recouv. Trou		+ 31,21			— 16,62	+	49,47	+ 0,76		+ 0,36		+ 3,25								+ 42,61			— 19,08	+	47,81	+ 0,88		+ 0,37		+ 3,47						
Recouv. Electron	(+)	— 44,01		(—)	+ 0,74	—	25,41	+ 1,06		+ 0,05		+ 0,55							(+)	— 52,46		(—)	+ 0,58	—	23,81	+ 1,39		+ 0,06		+ 0,44						
$< u_1^{N/2} \mid V_1^{\text{G.M.S.}} \mid u_n^{N/2} >$		— 81,98			+ 31,87	—	120,91	— 0,29		— 0,16		— 3,64							(+)	— 114,80			+ 38,49	—	118,98	— 0,44		— 0,17		— 4,24						
$< u_1^{N/2+1} \mid V_1^{\text{G.M.S.}} \mid u_n^{N/2+1} >$	(—)	+ 118,70		(+)	— 2,45	+	73,38	+ 0,33		— 0,03		— 0,88							(—)	+ 145,68		(+)	— 2,05	+	65,59	— 0,01		— 0,03		— 0,88						
$\sum_{s=1}^{N/2} < u_1^{N/2} \mid K_n^s \mid u_n^{N/2} >$		+ 222,06			— 98,80	+	332,39	+ 2,22		+ 1,11		+ 16,52								+ 305,37			— 116,09	+	323,97	+ 2,78		+ 1,18		+ 18,34						
$\sum_{s=1}^{N/2} < u_n^{N/2} \mid K_1^s \mid u_1^{N/2} >$		+ 219,48			— 97,23	+	332,39	+ 2,22		+ 1,11		+ 16,52								+ 301,54			— 114,30	+	823,97	+ 2,78		+ 1,18		+ 18,34						
$\sum_{s=1}^{N/2} < u_1^{N/2+1} \mid K_n^s \mid u_n^{N/2+1} >$	(+)	— 316,70		(—)	+ 5,87	—	184,69	+ 1,81		+ 0,18		+ 3,45							(+)	— 381,72		(—)	+ 4,76	—	173,90	+ 3,26		+ 0,20		+ 3,14						
$\sum_{s=1}^{N/2} < u_n^{N/2+1} \mid K_1^s \mid u_1^{N/2+1} >$	(+)	— 314,24		(—)	+ 5,35	—	184,69	+ 1,81		+ 0,18		+ 3,45							(+)	— 379,06		(—)	+ 4,14	—	173,90	+ 3,26		+ 0,20		+ 3,14						
$< u_1^{N/2} \mid J_n^{N/2+1} \mid u_n^{N/2} >$		65,55			— 12,08	+	85,18	+ 0,29		+ 0,16		+ 2,17								+ 86,40			— 14,17	+	83,94	+ 0,36		+ 0,16		+ 2,33						
$< u_n^{N/2} \mid J_1^{N/2+1} \mid u_1^{N/2} >$		+ 70,43			— 13,30	+	85,18	+ 0,29		+ 0,16		+ 2,17								+ 94,09			— 15,69	+	83,94	— 0,36		+ 0,16		+ 2,33						
$< u_1^{N/2+1} \mid J_n^{N/2} \mid u_1^{N/2+1} >$	(+)	— 119,16		(+)	— 0,79	—	58,93	0		+ 0,03		— 0,54							(+)	— 138,84		(+)	— 1,09	—	57,47	+ 0,10		+ 0,03		— 0,93						
$< u_n^{N/2+1} \mid J_1^{N/2} \mid u_n^{N/2+1} >$	(+)	— 76,28		(+)	— 2,11	—	58,93	0		+ 0,03		— 0,54							(+)	— 93,20		(+)	— 3,00	—	57,47	— 0,10		— 0,03		— 0,93						
I Echange	(—)	+ 6,90		(—)	+ 0,03	+	3,59	0		0		0							(—)	+ 8,86		(—)	+ 0,03	+	3,52	0		0		0						

Les énergies sont en unités 10^{-4} eV et le recouvrement en 10^{-4}.
Les signes entre parenthèse sont ceux correspondant du groupe d'échange C_{1h}.

$$= \int P_i^*(1)\, P_j(1)\, \frac{1}{r_{12}}\, P_i^*(2)\, P_j(2)\, .$$

Les différentes intégrales de base hybride et d'échange ont déjà été calculées [43] à l'aide d'un jeu de coefficients a_i et α_i [5] légèrement différent de celui proposé par Clémenti et Roothan [37] que nous avons utilisé dans le calcul du potentiel $V^{G.M.S.}$. Toutefois, les deux jeux de coefficients donnent des résultats qui ne diffèrent pas de plus de 5 %.

Les expressions littérales des intégrales atomiques hybrides et d'échange sont différentes de celles données dans [4] et [5], mais ces différences affectent des termes dont la contribution est dans tous les cas faible.

Dans nos calculs, nous avons approché chacune de ces intégrales de base par une exponentielle fonction de la distance entre les deux atomes considérés. Cette approximation est excellente [7].

II. Structures cristallines utilisées et valeurs des intégrales dans les cristaux. — Les données du cristal sont le Naphtalène à 300 °K celles de Cruickshank [22], pour l'Anthracène à 290 °K et à 95 °K celles de Mason [12] et pour le Naphtalène perdeutéré celles de Pawley [13].

Nous avons également fait les calculs avec les données de Cruickshank pour l'Anthracène à 300 °K [23] les résultats obtenus sont très peu différents de ceux obtenus avec les données de Mason [12].

Les résultats des différentes intégrales sont donnés dans les tableaux VI et VII.

Bibliographie

[1] Jortner (J.), Choi (S. I.), Katz (J. L.), and Rice (S. A.), *Phys. Rev. Let.*, 1963, **11**, 323.

[2] Katz (J. L.), Jortner (J.), Choi (S. I.), and Rice (S. A.), *J. Chem. Phys.*, 1963, **39**, 1897.

[3] *a*) Katz (J. L.), Rice (S. A.), Choi (S. I.), Jortner (J.), *J. Chem. Phys.*, 1963, **39**, 1683.

b) Silbey (R.), Jortner (J.), Rice (S. A.) and Vala (M. T., Jr.), *J. Chem. Phys.*, 1965, **42**, 733.

c) Silbey (R.), Jortner (J.), Rice (S. A.), and Vala (M. T., Jr.), *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**, 2925.

[4] Choi (S. I.), and Jortner (J.), Rice (S. A.), and Silbey (R.), *J. Chem. Phys.*, 1964, **41**, 3294.

[5] Jortner (J.), Rice (S. A.), Katz (J. L.) and Choi (S. I.), *J. Chem. Phys.*, 1965, **42**, 309.

[6] Gosar (P.), and Choi (S. I.), *Phys. Rev.*, 1966, **150**, 529.

[7] Delacote (G.), Thèse, Paris, 1968.

[8] Silbey (R.), Jortner (J.), Rice (S. A.), *J. Chem. Phys.*, 1965, **42**, 1515.

[9] Clarke (R. H.), Hochstrasser (R. M.), *J. Chem. Phys.*, 1967, **46**, 4532.

[10] Levine (M.), and Jortner (J.), and Szoke (A.), *J. Chem. Phys.*, 1966, **45**, 1591.

[11] Silver (M.), Rho (J. R.), Olness (D.) and Jarnagin (R. C.), *J. Chem. Phys.*, 1963, **3**, 3030.

[12] Mason (R.), *Acta Cryst.*, 1964, **17**, 547.

[13] Pawley (G. S.) and Yeats (E. A.), *Acta Cryst.*, 1969, **B 25**, 2009.

[14] Koster (G.), *Solid State Phys.*, 1957, **5**, 174.

[15] *a*) Hochstrasser (R. M.), « Molecular Aspects of symmetry », W. A. Benjamin Inc., N. Y., 1969, p. 299.

b) *Ibid.*, p. 77.

c) *Ibid.*, p. 288.

[16] Kopelman (R.), *J. Chem. Phys.*, 1967, **47**, 2631.

[17] Winston (H.) and Halford (R. S.), *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 607.

[18] Altmann (S. L.), « Quantum Theory » édité par D. R. Bates, Academic Press Inc., N. Y., 1963, Vol. 2.

[19] Davydov (A. S.), *Usp. Fiz Nauk*, 1964, **82**, 393 (English transl. : *Soviet. Phys. Uspekhi*, 1964, **7**, 145).

[20] Davydov (A. S.) and Sheka (E. F.), *Phys. Stat. Sol.*, 1965, **11**, 877.

[21] Craig (D. P.) and Walmsley (S.), « Excitons in molecular crystals », W. A. Benjamin Inc., N. Y., 1968, 36.

[22] Cruickshank (D. W. J.), *Acta Cryst.*, 1957, **10**, 504.

[23] Cruickshank (D. W. J.), *Acta Cryst.*, 1956, **9**, 915.

[24] Merrifield (R. E.), *J. Chem. Phys.*, 1961, **34**, 1835.

[25] Hernandez (J. P.), Choi (S. I.), *J. Chem. Phys.*, 1969, **50**, 1524.

[26] Swenberg (C. E.), *J. Chem. Phys.*, 1969, **51**, 1753.

[27] Hochstrasser (R. M.), *J. Chem. Phys.*, 1967, **47**, 1015.

[28] Delacote (G.), Tiberghien (A.), 4th Organic Crystal Symposium Enschede, 1968.

[29] Ern (V.), *Phys. Rev. Let.*, 1969, **22**, 343.

[30] Delacote (G.), *Mol. Cryst.*, 1969, **5**, 309.

[31] Henry (B. R.), Siebrand (W.), *J. Chem. Phys.*, 1969, **51**, 2396.

[32] Avakian (P.), Ern (V.), Merrifield (R. E.), Suna (A.), *Phys. Rev.*, 1968, **165**, 974.

[33] Durocher (G.), and Williams (D. F.), *J. Chem. Phys.*, 1969, **51**, 1675 ; *ibid.*, 1969, **51**, 5405.

[34] Hanson (D. M.) and Robinson (G. W.), *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**, 4174.

[35] Castro (G.) and Robinson (G. W.), *J. Chem. Phys.*, 1969, **50**, 1159.

[36] Avakian (P. A.) and Abramson (E.), *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**, 821.

[37] Clementi (E.) and Roothan (C. C.), *Phys. Rev.*, 1962, **127**, 1618.

[38] Hoyland (J. R.) and Goodman (L.), *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**, 12.

[39] Salem (L.), « The Molecular orbital Theory of conjugated systems », W. A. Benjamin inc., N. Y., 1966, 49-52.

[40] Slater (J. C.), « Quantum Theory of Molecules and Solids », Vol. 1, p. 285, Mc Graw Hill Book Company Inc., N. Y., 1963.

[41] Daudel (R.), Lefebvre (R.), Moser (C.), « Quantum Chemistry Methods and Applications ». Interscience, N. Y., 1965.

[42] Kotani (M.), Ishigeno (E.), Hijikata (K.), *J. Phys. Soc. Jap.*, 1953, **8**, 463 ; *ibid.*, 1954, **9**, 553.

[43] Silbey (R. J.), Ph. D Thesis, 1965.

Volume 8, number 1 CHEMICAL PHYSICS LETTERS 1 January 1971

EVALUATION OF THE CRYSTALLINE TETRACENE TRIPLET DAVYDOV SPLITTING *

A. TIBERGHIEN and G. DELACOTE
Groupe de Physique des Solides de l'Ecole Normale Supérieure **,
Faculté des Sciences - Tour 23, 9 *Quai Saint-Bernard,*
Paris 5e, *France*

Received 22 October 1970

The magnitude and sign of the first excited triplet state Davydov splitting of the tetracene single crystal has been calculated. It is found that the charge transfer contribution is dominant over the exchange integral and of opposite sign. Assuming a Franck-Condon factor of 0.20 for the 0-0 transition, one gets $E_- - E_+ \approx 30$ cm^{-1}. It is also shown that the (-) state should be *b* polarized and the (+) state *a* polarized.

1. INTRODUCTION

The Davydov splitting of the first excited triplet state has already been measured in different neat molecular crystals like anthracene [1], naphthalene [2] and benzene [3]. It has still not been measured, to our knowledge, in a tetracene single crystal. One of the major reasons is the difficulty of getting thick enough crystals to overcome the very low oscillator strength of the forbidden singlet-triplet transition.

* Work supported by the D.G.R.S.T. under contract no 7002159.
** Laboratoire associé au C.N.R.S.

In this note we want to report the result of a calculation of the tetracene first triplet Davydov splitting (D.S) and of the approximate polarization of the transition to the two Davydov states.

As an intermediate step, one should first determine the value of triplet transfer integrals between neighbor molecules in a tetracene crystal.

2. CALCULATION OF TRANSFER INTEGRALS (T.I.)

The computation of the transfer integrals (table 1) has been performed according to the

Table 1
All energy units are 10^{-4} eV and the overlap integrals should be multiplied by 10^{-4}. The sign of the hole transfer integral is opposite to the sign of the related missing electron transfer integral. The signs of all the transfer integrals are given according to the C_2 interchange group.

Molecules	Overlap integrals		Transfer integrals		Triplet transfer integrals	
	Hole	Electron	Hole	Electron	Charge transfer contribution	Exchange contribution
$\frac{1}{2}a, \frac{1}{2}b, 0$	- 30.56	+ 56.64	- 295.28	- 551.68	- 18.40	+ 6.33
$-\frac{1}{2}a, \frac{1}{2}b, 0$	+ 83.86	- 53.07	+ 732.51	+ 497.37	- 44.93	+ 6.93
$0, b, 0$	- 17.00	+ 24.39	- 184.18	- 247.93	- 5.18	+ 3.44
$\frac{1}{2}a, \frac{1}{2}b, c$	- 5.85	- 0.23	- 46.72	+ 1.42	+ 0.009	+ 0.001
$+\frac{1}{2}a, -\frac{1}{2}b, +c$	- 1.96	+ 1.68	- 14.38	- 14.50	- 0.02	+ 0.005
$0, 0, c$	+ 0.72	+ 1.83	+ 7.52	- 18.93	- 0.02	+ 0.005

following assumptions:

- The T.I. are products of a Franck-Condon factor and an electronic term. We shall restrict our calculations to the electronic term and simply evaluate the F.C. factor.
- The electronic transfer integral (E.T.I.) is the sum of an exchange term K_{exch} and a charge transfer contribution $K_{C.T.}$:
- The exchange term is quite usual and has been given for instance in [4] (eqs. 10 and 17).
- The charge transfer contribution $K_{C.T.}$ is given in [5] by the expression:

$$K_{C.T.} = 2\frac{\bar{B}\bar{C}}{E_{Tr} - E_{C.T.}} , \quad (1)$$

where $\bar{B}$ and $\bar{C}$ are the same as in eq. 40 of [5]. In table 1 we report charge transfer contributions which have been calculated using the extended formula. However, the reported results can reasonably be approximated by the product:

$$B\bar{C} \approx W_{hole}\ W_{electron} , \quad (2)$$

where W_{hole} and $W_{electron}$ are the hole and electron transfer integrals between the corresponding molecules. (It should be noticed that the sign of W_{hole} is opposite to the sign of the transfer integral of the related missing electron.)

- The triplet state energy is $E_T \approx 1.25$ eV [6] and the nearest neighbor charge transfer energy is approximately $E_{C.T.} \approx 2.9$ eV [7].
- The basic atomic SCF wave functions are the same as in [4,5]. They are given by a sum of four Slater functions.
- The molecular wave functions are assumed to be the product of Hückel type molecular orbitals [8].
- The non-orthogonality corrections of π molecular wave functions between two neighbor molecules have been neglected for both exchange and C.T. contribution terms. This neglect is of little influence on the exchange term but may affect the C.T. contribution [9]. Calculations are presently pursued in this direction.
- The tetracene crystal structure is nearly but not exactly monoclinic (triclinic) [10] with two molecules per unit cell. In order to fix a sign for the transfer integrals, we have retained the C_2 interchange group but for the calculation we keep the actual atomic coordinates. Given that the symmetry of the positive ion is A_{1u}, of the negative ion is B_{2g} and of the first excited triplet state is B_{2u} [8], the signs of the hole and triplet transfer integrals should change when selecting C_{1h} instead of C_2 interchange group.

3. DAVYDOV SPLITTING

The symmetric (+) and antisymmetric (-) combinations of one exciton wave functions are eigenstates of the crystal for a zero momentum vector of the crystal $k = 0$. The expression of the Davydov splitting is by definition:

$$E_- - E_+ = -4\,[(K_{exch} + K_{C.T.})_{\frac{1}{2}a,\ \frac{1}{2}b,\ 0} + (K_{exch} + K_{C.T.})_{\frac{1}{2}a,\ -\frac{1}{2}b,\ 0} + (K_{exch} + K_{C.T.})_{\frac{1}{2}a,\ \frac{1}{2}b,\ c} + (K_{exch} + K_{C.T.})_{\frac{1}{2}a,\ -\frac{1}{2}b,\ c}] . \quad (3)$$

Here we must distinguish the transfer integral terms for instance between central molecule and molecule $\frac{1}{2}a,\ \frac{1}{2}b,\ 0$ or molecule $\frac{1}{2}a,\ -\frac{1}{2}b,\ 0$. As can be seen in table 1 those transfer integrals are not identical.

The total electronic value of the triplet D.S. is + 162 cm^{-1}, the exchange contribution is - 43 cm^{-1} and the C.T. contribution is 205 cm^{-1}. As in anthracene but not in naphthalene [11,5], the C.T. contribution is larger than the exchange contribution and decides of the sign of the total D.S. Furthermore the total D.S. is almost three times larger than in anthracene and naphthalene at room temperature (60 cm^{-1}).

One can reasonably estimate the magnitude of the 0-0 S-T transition Franck-Condon factor to be of the order of 0.20 ± 0.05 similar to the case of naphthalene and anthracene. The magnitude of the 0-0 triplet Davydov splitting should therefore be of the order of 30 cm^{-1}.

One should also notice the very clear two dimensional aspect of the tetracene crystal confined to the *ab* plane. This is experimentally reflected by the flake shape of the crystals.

4. POLARIZATION

As in other linear aromatic hydrocarbons, the polarization of the singlet triplet transition is perpendicular to the plane of the molecule and the symmetry of the orbital triplet wave function is B_{2u}. Therefore the spin orbit route which couples the singlet and the first triplet state is mostly along the long molecular axis *L* [12].

When assuming a nearly C_{2h} factor group,

one can directly apply Hochstrasser's calculations [13] and get for the polarization ratio:

$$\frac{I_b(+)}{I_b(-)} = \frac{\cos^2(L\cdot b)}{1-\cos^2(L\cdot b)} = \frac{I_a(-)}{I_a(+)}, \qquad (4)$$

where $\cos(L\cdot b)$ is cos of the angle between the long molecular axis of the central molecule and the b crystal axis. $I_b(+)$ and $I_b(-)$ are the transition intensity between ground state and crystal triplet state A_u or B_u for a light with an electric vector parallel to the b axis.
Similary:

$$\frac{I_b(+)}{I_a(-)} = \frac{\cos^2(N\cdot b)\cos^2(L\cdot b)}{\cos^2(N\cdot a)\,[1-\cos^2 L\cdot b]}, \qquad (5)$$

where N is the unit vector along the axis normal to the plane of the central molecule and I_a corresponds to absorption intensity for a light polarized parallel to the a axis.

When taking the angular position either of the central molecule or of the other molecule in the unit cell, one gets respectively:

$$\frac{I_b(+)}{I_b(-)} = 0.09 \text{ or } 0.07\ ; \qquad (6)$$

$$\frac{I_a(+)}{I_b(+)} = 48.5 \text{ or } 64.4\ . \qquad (7)$$

If one takes in consideration the triclinic structure of the tetracene crystal, in order to re-evaluate (4) and (5) with the correct symmetry it is straightforward to show that:

$$\frac{I_b(+)}{I_b(-)} = 0.08 \quad \text{and} \quad \frac{I_a(+)}{I_b(+)} = 55.49 \qquad (8)$$

with for instance:

$$\frac{I_b(+)}{I_b(-)} = \frac{B^{(+)} + A'^{(+)} + C'^{(+)}}{B^{(-)} + A'^{(-)} + C'^{(-)}}, \qquad (9)$$

where

$$B^{(\pm)} = [\cos(L_1\cdot b) \pm \cos(L_2\cdot b)]^2\ ,$$

$$A'^{(\pm)} = [\cos(L_1\cdot a') \pm \cos(L_2\cdot a')]^2$$

and

$$C'^{(\pm)} = [\cos(L_1\cdot c') \pm \cos(L_2\cdot c')]^2\ .$$

In (9), L is the long molecular axes, 1 and 2 label the two different molecules in the unit cell and a', b, c', are the orthogonal axes introduced by Robertson et al. [10].

The numerical results of (8) are close to the results of (6) and (7) and this justifies the use of a quasi monoclinic crystalline structure to establish the polarization ratio.

From this, it results clearly that the symmetric (+) level is almost uniquely a polarized and that the antisymmetric (-) level is almost uniquely b polarized.

Therefore this calculation leads to the prediction that the (-) state is higher in energy than the (+) state.

REFERENCES

[1] R.H.Clarke and R.M.Hochstrasser, J. Chem. Phys. 46 (1967) 4532.
[2] G.Castro and G.W.Robinson, J. Chem. Phys. 50 (1969) 1159.
[3] D.M.Burland and G.Castro, J. Chem. Phys. 50 (1969) 4107.
[4] J.Jortner, S.A.Rice, J.L.Katz and S.I.Choi, J. Chem. Phys. 42 (1965) 309.
[5] A.Tiberghien and G.Delacôte, J. Phys. 31 (1970) 637.
[6] S.P.McGlynn, M.R.Padhye and M.Kasha, J. Chem. Phys. 23 (1955) 593.
[7] M.Pope, J.Burgos and J.Giachino, J. Chem. Phys. 43 (1965) 3367.
[8] R.Pariser, J. Chem. Phys. 24 (1956) 250.
[9] J.Jortner, private communication.
[10] J.M.Robertson, V.C.Sinclair and J.Trotter, Acta Cryst. 14 (1969) 697.
[11] A.Tiberghien and G.Delacôte, Proceedings of the Fifth Molecular Crystals Symposium, Philadelphia (1970).
[12] V.G.Krishna and W.R.Salzman, J. Chem. Phys. 50 (1969) 3875.
[13] R.M.Hochstrasser, J. Chem. Phys. 47 (1967) 1015.

Volume 9, number 6 CHEMICAL PHYSICS LETTERS 15 June 1971

MULTI-CENTRE CONTRIBUTIONS TO THE TRIPLET EXCHANGE INTEGRAL IN SOME AROMATIC HYDROCARBON CRYSTALS *

A. TIBERGHIEN, Ph. DEVAUX and G. DELACOTE
Groupe de Physique des Solides de l'Ecole Normale Supérieure≠,
Tour 23 - 9 *quai Saint-Bernard, Paris* 5e, *France*

Received 21 December 1970

The contribution of three- and four-centre integrals to the neutral triplet exchange integral between molecules has been calculated for naphthalene, anthracene and tetracene crystals, in different approximations. It is shown to be comparable in all cases to the contribution of the two-centre integrals, so that the final value is about one fifth of the value given by these two-centre integrals.

The calculation of the triplet electronic exchange integral between two aromatic molecules has always been made assuming that the contribution of the three- and four-centre integrals is almost negligible [1, 2]. In this note, we report calculations which show that this assumption is not correct, and that the introduction of the multi-centre integrals has the general effect of decreasing the total exchange integral. We shall not consider the charge transfer contribution to the total electronic triplet transfer integral.

The expression for the triplet exchange integral is given by [2]

$$K_{nl;\,mq} = -\langle u_{mq}^{R/2}(1)\, u_{nl}^{R/2}(1)\, |\frac{1}{r_{12}}|\, u_{mq}^{(R/2)+1}(2) u_{nl}^{(R/2)+1}(2)\rangle \ .$$

The positions of the two molecules are referred to by n (unit cell), l (within the unit cell) and mq; the highest filled orbital in the ground state is labelled $R/2$. Otherwise the notation is the same as in [2].

We have investigated three different aromatic crystals, namely naphthalene, anthracene and tetracene; we only consider the exchange integral between nearest neighbour molecules in the ab plane. For naphthalene and anthracene, the corresponding molecules are separated by displacement vectors $\boldsymbol{b}$ or $\frac{1}{2}\boldsymbol{a} + \frac{1}{2}\boldsymbol{b}$; for tetracene it is necessary to add molecules separated by $\frac{1}{2}\boldsymbol{a} - \frac{1}{2}\boldsymbol{b}$ (which in this case are not equivalent to the $\frac{1}{2}\boldsymbol{a} + \frac{1}{2}\boldsymbol{b}$ molecule). $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$ are the basis vectors of the unit cell.

Generally, we have used as molecular orbitals Hückel LCAO MO. In the case of naphthalene we have also used LCAO MO with coefficients given by an "ab initio" SCF calculation [3]. As pointed out by Devaux [4], those coefficients, contrary to Hückel coefficients, lead to a correct normalization of each single orbital (together with the orthogonalization between different orbitals, already present in the Hückel approximation).

The atomic orbitals are the gaussian function expansions introduced by Whitten [5]. In order to expand a $2p_z$ SCF carbon wave function, one should introduce five-lobe gaussians. We have restricted our calculations to two-lobe gaussians but we have verified that for the different multi-centre integrals this approximation leads to a relative under-evaluation of 5-7% in absolute value which is almost constant for the different integrals. This approximation has the advantage of reducing the computing time by a factor of four.

In order to further reduce computing time, we considered only:
(a) two-centre integrals between atoms closer than 8 Å;
(b) three-centre integrals between atoms at the vertices of a triangle the perimeter of which is less than 21 Å;

* Work supported by D. G. R. S. T. under contract no. 7002159.
≠ Laboratoire associé au C. N. R. S.

Table 1
Triplet exchange integrals calculated with two-lobe gaussian atomic functions between central molecule and nearest neighbour molecule ($\frac{1}{2}$a, $\frac{1}{2}$b, 0 or 0, b, 0 or $\frac{1}{2}$a, $-\frac{1}{2}$b, 0). (Units are 10^{-4} eV). Two-centre integrals previously calculated with Slater atomic functions are introduced for comparison. The sign of the integrals is determined by the choice of the C_2 interchange group

Molecule $\frac{1}{2}a$, $\frac{1}{2}b$, 0	Naphthalene coeff. Hückel	Naphthalene coeff. Buenker	Naphthalene [a] coeff. Buenker	Anthracene	Tetracene	Tetracene Mol. ($\frac{1}{2}a$, $-\frac{1}{2}b$, 0)
2 centres (Slater)	6.11			6.90	6.33	6.93
2 centres	5.16	5.89	6.19	5.89	5.27	5.74
3 centres	-6.23	-8.12	-8.47	-7.23	-7.01	-6.38
4 centres	1.87	2.25	2.32	3.38	0.52	5.38
Total	0.80	0.02	0.04	2.04	-1.22	4.74

Molecule (0, b, 0)	Naphthalene coeff. Hückel	Naphthalene coeff. Buenker	Anthracene	Tetracene
2 centres (Slater)	4.12		3.59	3.44
2 centres	3.83	4.58	3.36	3.21
3 centres	-4.49	-5.42	-3.87	-4.31
4 centres	1.37	1.64	1.96	1.29
Total	0.71	0.80	1.45	0.19

[a] Integrals calculated with three-lobe gaussians.

(c) four-centre integrals between atoms for which the sum of the distances between related pairs (bearing the same electron) is less than 11 Å.
Those distance restrictions do not appear in the case of naphthalene.

The computation time on an IBM360-50/75 of a complete exchange integral ranges from 13 minutes for two naphthalene molecules to 83 minutes for two tetracene molecules in inequivalent positions. For tetracene this time is reduced to 30 minutes when the molecules are parallel and separated by b (the number of distances accepted by the previously reported test is decreased in the parallel configuration).

The values of the triplet exchange integrals are given in table 1. They were calculated for the equilibrium configuration at room temperature of single crystals of naphthalene [6], anthracene [7] and tetracene [8]. The phase convention is related to the choice of the C_2 interchange group [2].

There is some regularity among the signs of the different integrals. Generally the two-centre integrals are positive, the three-centre integrals negative and the four-centre integrals again positive. The three-centre integrals are on the average a little *larger* than the two-centre ones, and finally the total sum is not far from the four-centre integral value. One could qualitatively summarize these results by saying that the total exchange integral is comparable to the four-centre integral value. This means that the total exchange is smaller than the two-centre integral (very approximately there is a reduction factor of ≈ 5).

A peculiar result is observed in the case of naphthalene with Buenker coefficients and for the $\frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b$ pair of molecules. There is an almost exact cancellation of the three integrals, which divides the total integral by a factor of 300 as compared with the two-centre integral. With a three-lobe gaussian atomic wave function instead of a two-lobe gaussian, the ratio is still ≈ 150. However this can be accidental because the integral obtained with simple Hückel coefficients does not exhibit such a low value.

In the two- and three-centre integral calculation a limited number of atomic integrals are predominant. Those integrals involve nearest neighbour atoms belonging to the two molecules (approximately from two to three atoms on each molecule). The number of important atoms increases in the case of four-centre integrals (about 5 on one naphthalene molecule and 3 on the other, about 13 on one tetracene molecule and 5 on the other). It is therefore not possible to predict a priori the order of magnitude of the four-centre term which can vary by a factor of ten in the tetracene case.

The general conclusion however is that an introduction of the multi-centre integrals decreases the over-all magnitude. There is no longer agreement between the reported theoretical and experimental Davydov splittings. (There was already disagreement in the sign [9].) It is therefore necessary to introduce other physical effects to explain the magnitude of the Davydov splitting, such as mixing with charge transfer triplet states [10] or σ-π interaction. It appears at the moment that inclusion of the charge transfer triplet states [2, 9] accounts reasonably well for both magnitude and sign of the splitting.

REFERENCES

[1] J. Jortner, S. A. Rice, J. L. Katz and S. I. Choi, J. Chem. Phys. 42 (1965) 309.
[2] A. Tiberghien and G. Delacôte, J. Phys. 31 (1970) 637; Chem. Phys. Letters 8 (1971) 88.
[3] R. J. Buenker and S. D. Peyerimhoff, Chem. Phys. Letters 3 (1969) 37.
[4] P. Devaux, J. Chem. Phys. 52 (1970) 6436.
[5] J. L. Whitten, J. Chem. Phys. 44 (1966) 359.
[6] D. W. J. Cruickshank, Acta Cryst. 10 (1957) 504.
[7] R. Mason, Acta Cryst. 17 (1964) 547.
[8] J. M. Robertson, V. C. Sinclair and J. Trotter, Acta Cryst. 14 (1961) 697.
[9] A. Tiberghien and G. Delacôte, Proc. Fifth Mol. Cryst. Symp., Philadelphia (1970).
[10] S. I. Choi, J. Jortner, S. A. Rice and R. Silbey, J. Chem. Phys. 41 (1964) 3294.

TRANSFER INTEGRALS IN MOLECULAR CRYSTALS[+]

II - INFLUENCE OF NON ORTHOGONALITY CORRECTIONS [*]

by

A. TIBERGHIEN et G. DELACOTE

Groupe de Physique des Solides de 1'E.N.S.[++]

Tour 23, 9 quai Saint Bernard PARIS 5ème

We have shown the prominent influence of the charge transfer configuration for the calculation of the triplet Davydov splitting in aromatic crystals. We have considered the effect of different choices of atomic and molecular wavefunctions, the role of multicenter integrals and we have carefully estimated the effect of intermolecular orthogonalization.

+ Work supported by the D.G.R.S.T. under contract 70.02159

++ Laboratoire associé au C.N.R.S. et à 1'Université PARIS VII

* Paper I (See ref. 17).

TRANSFER INTEGRALS IN MOLECULAR CRYSTALS

II - INFLUENCE OF NON ORTHOGONALITY CORRECTIONS

Several measurements of the magnitude and polarization of the first excited triplet state of aromatic crystals are now available. Aromatic crystals like Benzene {1}, Naphthalene {2}, Anthracene {3}, Pyrene {4}, Perylene {5} have been investigated and those investigations provided now reliable experimental results.

Attempts to calculate splittings, are based on the choice of suitable molecular and crystalline wavefunctions and on the kind of approximation to select.

- Molecular Wavefunctions.

Several types of molecular excited triplet or ground states may be used.

The simplest form is a Slater determinant based on Hückel molecular orbitals (H.M.O) calculated for the ground state and used including the first virtual orbital for the triplet state {6}. This approximation has been mostly adopted by previous workers in this field {7}.

Mathur et al {8} have recently argued that the use of H.M.O coefficients in this type of calculations has two inconsistencies. One first neglects the intramolecular resonance integrals between non nearest neighbors whereas one tries to calculate resonance integrals between atoms belonging to two different molecules which are much further apart. Secondly, and more important, the H.M.O calculation is based on the assumption of orthogonality between A.O whereas the overlap value is approximately 0.25 between nearest neighbors carbon $2p_z$ AO. MATHUR has therefore recalculated the H.M.O in the case of the

Anthracene molecule including all the intramolecular resonance and overlap integrals.

Table I reports the values of Hückel coefficients without or with {8} overlap and resonance and the corresponding intermolecular overlap and exchange two centers integrals in the case of an Anthracene crystal. The difference never exceeds 30% and it is therefore not necessary to correct the slight reported inconsistencies in the MATHUR coefficients due for instance to the neglect of coulomb integral variations between different pairs of nearest neighbor carbon atoms. It is therefore reasonable to continue with the simple H.M.O coefficients presently available for the whole series of aromatic molecules.

HOYLAND and GOODMAN {9b} reported calculations of SCF orbitals constructed from the closed shell ground state and applied to both the ground state and the open shell triplet state. The coefficients are even closer to the H.M.O coefficients than in the case treated by MATHUR {8} as can be seen in Table I only for the last filled orbital of Anthracene. KATZ et al {7} has used similar coefficients for the monopositive or negative ions and reported very slight differences between the use of H.M.O and Hoyland and Goodman coefficients. HOYLAND and GOODMAN {9} have also calculated S.C.F orbitals constructed separately for the triplet and ground states (Table I). The use of such molecular orbitals becomes very cumbersome because the Slater rules cannot be applied in the developping of the exchange integrals. The reason is precisely that the corresponding M.O are different in the ground state and in the triplet state. R. LEFEBVRE {10} has suggested to overcome the difficulty by searching the unitary transformation which starting from the ground state S.C.F orbitals leads to a minimization of the triplet energy. This intermediate solution ennables to use the same set of M.O in the determinant of the ground state and of the triplet state. However, in the case of aromatic molecules, this always leads to slight change in atomic coefficients and the best - because simpliest - choice remains the use of

H.M.O. coefficients upon which we shall bas our further calculations.

- Atomic carbon wavefunction.

When using a theory which tends to minimize the so called "valence state" energy of a carbon atom belonging to an aromatic molecule SILVERSTONE and JOY {21, 22} have shown that the Slater exponent of the 2pz atomic wavefunction has to increase when the molecule is excited in its triplet state or is positively ionized.

However, the effect is decreasing rapidly with the number of carbon atoms in the molecule and starts to be negligible in the case of Naphthalene which is the smallest molecule of our study.

Furthermore, one may question the basic assumption of the theory which leads to very poor results when applied to the H_2 molecule and which assumes that one can isolate the energy of a single carbon atom of a molecule including the effect of the π electrons.

For these two reasons, we consider that such an effect is presumably of negligible importance and we shall only consider in the future, constant Slater coefficients for ground and excited states.

KATZ et al have introduced the case of S.C.F atomic wavefunctions {11} which are sums of four Slater type A.O. Such functions greatly improve the shape of the wavefunction at long distance which is strongly underestimated with one Slater wavefunction. Furthermore, they have shown that over the whole range of distances separating different atoms one cannot fit the S.C.F function by only one Slater type wavefunction.

In order to calculate three and four center integrals we prefer to introduce Gaussian expansions of ground state Hartree-Fock wavefunctions. They are constructed from a basis set designed primarily for use in molecular calculations, which consists of functions of the form $\exp(- ar^2)$. Angular dependence is achieved by defining origins for the basis functions at points in space determined in part by the symmetry of the orbital to be expanded.

Table II gives the exponents a, coefficients b, and origin of the simple Gaussian functions. The total function is the sum of five functions of the following type (lobe gaussian) :

$$\phi^{(P)} = N^{-1}\left(\frac{2a}{\pi}\right)^{3/4} \{(\exp(- ar_1^2) - \exp(- ar_2^2)\}$$

where N^{-1} is the normalization constant, r_1 and r_2 are the radial distances from points 1 and 2 which are equispaced above and below the origin which is the carbon atom center in the plane of the molecule. The total atomic function is then :

$$\phi = \frac{1}{C} \sum_{k=1}^{5} b \, \phi_k^P \qquad (1)$$

According to the type of integrals to calculate (exchange, hybrid or coulomb) we use only two, three or four of the five lobe gaussians (with the

smaller a coefficients), by this way we saved computational time.

The integral magnitudes never decresease more than a few percents.

Comparison between two center overlap and exchange integrals calculated with S.C.F Slater functions or S.C.F Gaussian functions shows good agreement at not too long and not too short distances, as it is shown in Table III.

At long distances the term $\exp(- ar^2)$ decreases much more rapidly than the Slater term $\exp(- ar)$ and the gaussian integral will be definitely smaller than the Slater integral. At short distances the opposite effect prevails.

We have selected gaussian lobe functions because they allow to express the multi-center integrals as simple analytical functions as shown by I. SHAVITT {13}. Furthermore, there have been recent "ab initio" S.C.F calculations on Naphthalene molecule ground state using similar gaussian basis {14} ; therefore, the use of the same basis for intermolecular interactions renders this calculation more coherent.

In several recent papers {15, 16} we have calculated the total electronic exchange integral between two aromatic molecules in the triplet state.

We have shown that when one neglects the charge-transfer crystalline triplet states, the so called neutral exchange integral given by

$$< \phi_1(G)\ \phi_2(T) \mid H \mid \phi_1(T)\ \phi_2(G) > \qquad (2)$$

(where $\phi_1(G)$ and $\phi_2(T)$ are respectively the electronic wavefunction of the molecule 1 in the ground state and of the molecule 2 in the triplet state with H being the crystal (or dimer) hamiltonian), is strongly dependent upon the type of multi-center integrals one introduces in the calculation. It was definitely shown that the contribution of three and four center integrals is not negligible and that in some cases the total integral is only about 20% of the simple two center integral. {15}

The introduction of the charge transfer configuration greatly increases the transfer matrix element and it was demonstrated, that except for Naphthalene {16, 17}, the charge transfer matrix element was larger than the neutral exchange matrix element. On the basis of this effect, we were able to explain the sign change of the Davydov splitting from Naphthalene to Anthracene and to predict the sign of the Davydov splitting of Tetracene {18}.

However, all these calculations have been done, assuming that M.O. belonging to neighbor molecules were orthogonal which is only approximately true, the overlap value being always less than 10^{-2} but some times larger than 10^{-3}, and also that σ wavefunctions were separable from the π wavefunctions and similarly orthogonal to nearly π or σ M.O.

We will now investigate the effect of non orthogonality on our previous results including the σ orbitals but still assuming the complete separability between σ and π wavefunctions.

- Effect of the non orthogonality correction on the "neutral exchange integral".

It has been shown in previous paper that the neutral exchange integral for the transfer of triplet between two aromatic molecules was given by (2). This formula implies that one neglects three and four center integrals with each center on at least three different molecules , and second order terms in the overlap when calculating crystalline wavefunctions overlap.

In the approximation of π-σ separability and in order to use the Slater rules, one has to introduce orthogonal molecular orbitals in the single determinant which represents a pair of molecules one of which is in the triplet state. Let us call u_n^j the j^{th} M.O. on the isolated molecule n with spin α, $\bar{u}_n^j$ represents the same orbital but with spin β, and u'^j_n the corresponding orbital including the orthogonality restriction. u_n^j is already orthogonal to all other M.O. of the same molecule. u'^j_n is furthermore

supposed to be also orthogonal to the molecular orbitals of nearest neighbor molecules and specially to those of the other molecule in the pair. The orthogonality condition restricts to all totaly and partialy filled orbitals or filled in one configuration only. We will use like Jortner {7} the Löwdin symmetric orthogonalization procedure {19}

$$u'^{j}_{m} = u^{j}_{m} - \frac{1}{2} \sum_{\substack{n,m \\ n\neq m}} \sum_{k} \langle u^{j}_{m} \mid u^{k}_{n} \rangle u^{k}_{n} + \frac{3}{8} \sum_{l} \sum_{\substack{p,m \\ p\neq m}} \sum_{r} \sum_{s} \langle u^{r}_{l} \mid u^{s}_{p} \rangle \langle u^{s}_{p} \mid u^{j}_{m} \rangle u^{r}_{l} + O(S^{3}) \quad (3$$

The one configuration triplet wavefunction with molecule m in the triplet state (for example $m_s = +1$) and molecule n in the ground state is given {16} by :

$$\phi(T^{+1}_{m} G_{n}) = \det \{u'^{1}_{m}(1)\ \bar{u}'^{1}_{m}(2)\ u'^{2}_{m}(3) \ldots u'^{R/2}_{m}(R-1)\ u'^{R/2+1}_{m}(R)\ u'^{1}_{n}(R+1)\ \bar{u}'^{1}_{n}(R$$
$$\ldots\ u'^{R/2}_{n}(2R-1)\ \bar{u}'^{R/2}_{n}(2R)\} \quad (4)$$

R is the number of electrons per aromatic molecule.

In order to consider $\phi(T^{-1}_{m} G_{n})$ or $\phi(T^{o}_{m} G_{n})$ one has simply to interchange $u'^{R/2}_{m}(R-1)\ u'^{R/2+1}_{m}(R)$ with $\bar{u}'^{R/2}_{m}(R-1)\ u'^{R/2}_{m}(R)$ or

$$\frac{1}{2} \{\bar{u}'^{R/2}_{m}(R-1)\ u'^{R/2+1}_{m}(R) + u'^{R/2}_{m}(R-1)\ \bar{u}'^{R/2+1}_{m}(R)\}$$

According to Slater rules {20} the development of $\langle \phi(T_m G_n) \mid H \mid \phi(G_m T_n) \rangle$ leads to $- \langle u'^{R/2}_{m}(1)\ u'^{R/2}_{n}(1) \mid \frac{1}{r_{1,2}} \mid u'^{R/2+1}_{m}(2)\ u'^{R/2+1}_{n}(2) \rangle$ which is the familiar so called "neutral exchange integral". This expression is identical for the three triplet states which are here supposed to be degenerated.

When introducing the development of u' in terms of u which are the usual M.O of the isolated molecule, one obtains terms in power one and two of the intermolecular overlap (S).

$$
\begin{aligned}
K_{mn} = & - \langle u_m^{R/2}\, u_n^{R/2} \,/\, u_m^{R/2+1}\, u_n^{R/2+1} \rangle \\
& + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{R/2+1} \langle u_n^j\, u_n^{R/2} \,/\, u_m^{R/2+1}\, u_n^{R/2+1} \rangle \, S_{n\,j,\,m\,R/2} \\
& \quad + \langle u_m^{R/2}\, u_m^j \,/\, u_m^{R/2+1}\, u_n^{R/2+1} \rangle \, S_{m\,j,\,n\,R/2} \\
& \quad + \langle u_m^{R/2}\, u_n^{R/2} \,/\, u_n^j\, u_n^{R/2+1} \rangle \, S_{n\,j,\,m\,R/2+1} \\
& \quad + \langle u_m^{R/2}\, u_n^{R/2} \,/\, u_m^{R/2+1}\, u_m^j \rangle \, S_{m\,j,\,n\,R/2+1} \\
& - \frac{1}{4} \sum_{j=1}^{R/2+1} \sum_{j'=1}^{R/2+1} \langle u_n^j\, u_n^{R/2} \,/\, u_n^{j'}\, u_n^{R/2+1} \rangle \, S_{n\,j,\,m\,R/2} \, S_{n\,j',\,m\,R/2+1} \\
& \quad + \langle u_m^{R/2}\, u_m^j \,/\, u_m^{R/2+1}\, u_m^{j'} \rangle \, S_{m\,j,\,n\,R/2} \, S_{m\,j',\,n\,R/2+1} \\
& \quad + \langle u_n^{j'}\, u_n^{R/2} \,/\, u_n^j\, u_n^{R/2+1} \rangle \, S_{n\,j,\,m\,R/2+1} \, S_{n\,j',\,m\,R/2} \\
& \quad + \langle u_m^{R/2}\, u_m^{j'} \,/\, u_m^{R/2+1}\, u_m^j \rangle \, S_{m\,j,\,n\,R/2+1} \, S_{m\,j',\,n\,R/2}
\end{aligned}
\tag{5}
$$

We only give the important terms in S^2 and neglect all the terms coming from the S^2 term in the development of u' (3). Indeed

those later terms are multiplied by intermolecular integrals which are definitely smaller than the intramolecular integrals in front of the former. The σ orbitals can be neglected in the orthogonalization procedure. Indeed they enter in hybrid or intramolecular integrals in such a way that their influence is much smaller than the influence of the π orbitals which are identical to the other orbitals entering on one side of the integration ($u_n^j\ u_n^{R/2}$). We shall similarly neglect the presence of σ orbitals in the calculations of the non orthogonality corrections to the charge transfer (C.T.) contribution. To consider the S^2 terms is important because calculation will show that they may be of the order of magnitude of the total non corrected neutral exchange integral. They have been omitted by previous workers.

One sees in Table IV that the first and second order corrections are both comparable to the total exchange integral. One could say approximately therefore that the corrected total exchange integral is finally of the order of 1/3 of the initially calculated non corrected two center integral {7}. However this does not explain why the sign of the Davydov splitting and therefore of the coupling matrix element changes from Naphthalene to Anthracene.

- Effect of the non orthogonality correction on the charge transfer contribution (K_{ct}) to the triplet transfer integral.

In a previous paper {17} it has been shown that the two important terms in the K_{ct} expression were B(m, n) and C(m, n) which are similar but not identical to electron and hole transfer integrals. One may write

$$K_{ct} = \frac{(B(m,n) + B(n,m))(C(m,n) + C(n,m))}{2(E_{Tr} - E_{ct})} \qquad (6)$$

B(m,n) and C(m,n) are defined by

$$B(m, n) = \langle \phi(T_m\, G_n) \mid H \mid \phi(G_m^+\, G_n^-) \rangle \tag{7}$$

$$C(m, n) = \langle \phi(T_m\, G_n) \mid H \mid \phi(G_m^-\, G_n^+) \rangle \tag{8}$$

One has to develop these terms according to the Slater rules. We also use the Fock approximation for the isolated molecule

$$F_m\, u_m^j = \varepsilon_m^j\, u_m^j \tag{9}$$

where $F_m = V_m^{noy} + T + \sum_{s=1}^{R/2} (2\, J_m^s - K_m^s)$. (10)

It should be noted that the orbitals entering in the Fock expression are not orthogonalized to neighbor molecular orbitals. In other words those orbitals are of the u_m and not of the u'_m type.

When neglecting all the exchange integrals which are smaller than hybrid or intramolecular integrals one finally obtains :

$$\begin{aligned} B(m, n) = {} & \langle u_m^{R/2+1} / V_n^{G.M.S.} - \sum_{s=1}^{R/2} K_n^s - J_m^{R/2} / u_n^{R/2+1} \rangle \\ & - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{R/2+1} \Big[- \langle u_m^{R/2+1} / J_m^{R/2} / u_m^j \rangle\, S\, m\, j,\, n\, R/2+1 \\ & - \langle u_n^j / J_m^{R/2} / u_n^{R/2+1} \rangle\, S\, n\, j,\, m\, R/2+1 \\ & - \sum_{s=1}^{R/2} \big(\langle u_m^{RR+1}\, u_m^j / u_n^s\, u_n^{R/2+1} \rangle\, S\, m\, j,\, n\, s \\ & + \langle u_m^{R/2+1}\, u_m^s / u_n^j\, u_n^{R/2+1} \rangle\, S\, n\, j,\, m\, s \big) \Big] \end{aligned} \tag{11}$$

where $V_n^{G.M.S.} = V_n^{noy} + \sum_{s=1}^{R/2} 2\, J_n^s$ and $S\, m\, j,\, n\, R/2+1 = \langle u_m^j / u_n^{R/2+1} \rangle$

Similarly

$$C(m, n) = - \langle u_n^{R/2} / V_n^{G.M.S.} - \sum_{s=1}^{R/2} K_n^s + J_m^{R/2+1} / u_m^{R/2} \rangle$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{R/2+1} \Big[\langle u_m^j / J_m^{R/2+1} / u_m^{R/2} \rangle S\, m\, j,\, n\, R/2 \qquad (12)$$

$$+ \langle u_n^{R/2} / J_m^{R/2+1} / u_n^j \rangle S\, n\, j,\, m\, R/2$$

$$+ \sum_{s=1}^{R/2} \left(- \langle u_n^{R/2}\, u_n^j / u_m^s\, u_m^{R/2} \rangle S\, n\, j,\, m\, s - \langle u_n^{R/2}\, u_n^s / u_m^j\, u_m^{R/2} \rangle S\, m\, j,\, n\, s \right) \Big]$$

One sees on Table V that the effect of orthogonalization on the B and C values for different (0 0 0), (a/2 b/2 0) dimers is generally to slightly reduce both of these values. The reduction term is of the order of $\frac{1}{3} - \frac{1}{4}$ of the non corrected term. The calculation of the orthogonality corrections has been carried out using several important approximations.

Hybrid integrals were approximated by the Sklar and by the Mulliken approximation {7a}. The Sklar approximation was used for the $u_m\, u_n$ part and the Mulliken approximation for the $u_n\, u_n$ part. Comparison in certain cases with detailed gaussian calculation led to a good confidence in the use of these approximations in the considered case.

Coulombian integrals were calculated in a simple point charge approximation. The three and four center intramolecular integrals can be reduced to two center integrals by Mulliken approximation. Those two center integrals were evaluated using one Slater atomic wavefunction.

One should add (Table V) that the multicenter calculation of B and C does slightly increase the $|\bar{C}|$ term and increases by more than 50% the $|\bar{B}|$ term (the signs are always conserved).

Table VI sumarizes the different values obtained for the total electronic Davydov splitting of three aromatic crystals Naphthalene, Anthracene, Tetracene.

One can compare the previously reported values {17} in a two center approximation including the charge transfer contribution and neglecting the corrections of non orthogonality and the values including all the corrections. There is non important change, specially with respect to the sign.

We therefore, may conclude that in general the exchange contribution to the D.S. is of small importance and that a good first-order approximation is to calculate the D.S. by only considering the charge-transfer contribution without orthogonality corrections. It is easy to see that in that case there is reasonable agreement between our calculations and the measured values {2, 3}.

In conclusion, we have considered the effect of several approximations on the calculation of intermolecular coupling matrix elements for triplet states in some aromatic crystals. Atomic and molecular wavefunctions have been revisited. The role of multicenter integrals has been fully taken in account. Finally intermolecular orthogonalization has been carefully estimated. The general conclusion seems to be the evidence of the paramount influence of the charge transfer configuration for the calculation of the D.S. value. Other approximations, including orthogonality corrections do not alter significantly the results which may be established by simply considering the C.T contribution in a two center approximation and without intermolecular orthogonalization.

Coefficients	C_1	C_2	C_3	C_4	Overlap I. (x 10^{-4}) a/2 b/2 0	Overlap I. (x 10^{-4}) 0 b 0	Exchange I. (x 10^{-4} eV) a/2 b/2 0	Exchange I. (x 10^{-4} eV) 0 b 0
	HOLES (b_{3g})							
Hückel	- 0.43973	- 0.09107	0.31094	0.21987	+ 31.21	+ 49.47	6.90	3.59
S.C.F ground state	- 0.43208	- 0.11315	0.30410	0.22665				
S.C.F triplet state	- 0.57920	- 0.13603	0.20926	0.14130				
Mathur coefficient	- 0.45530	- 0.10231	0.30648	0.24269	+ 32.04	+ 51.81	9.33	4.80
	ELECTRONS (b_{1u})							
Hückel	- 0.43973	- 0.09107	- 0.31094	0.21987	- 44.01	- 25.41		
S.C.F triplet state	- 0.57920	- 0.13603	- 0.20926	0.14130				
Mathur coefficient	- 0.47861	- 0.05053	- 0.37937	0.27584	- 61.03	- 33.88		

TABLE I

Case of Anthracene

Coefficients	216.6789	208.0584	62.7606	9.2113	1
Exponents ($Å^{-2}$)	0.4342	1.4790	5.1080	18.1109	68.0800
Origins x 10^{-2} Å	5.2391	4.4770	3.9690	3.4239	3.1275
Normalization coefficient for five gaussians	0.5654				

TABLE II

Coefficients for lobe gaussian functions {12}

Atomic distances (Å)	Atomic overlap* x 10^{-2}		Atomic exchange* x 10^{-2} eV	
	Gaussian	Slater	Gaussian	Slater
3.57	4.85	4.55	- 2.69	- 2.93
3.78	3.65	3.54	- 1.50	- 1.72
5.35	0.18	0.40	- 0.003	- 0.014

Atomic wavefunctions	Overlap* x 10^{-4}		Exchange* x 10^{-4} eV
	hole	electron	
Gaussian	21.19	23.23	5.16
Slater	21.55	17.75	6.11

* Integrals calculated for Naphtalene between molecules (0 0 0) and $(\frac{a}{2}\ \frac{b}{2}\ 0)$

TABLE III

Overlap integrals and two center exchange integrals calculated with S.C.F Slater and S.C.F Gaussian atomic wavefunctions

	Naphthalene[1]		Anthracene[1]		Tetracene[1]		Tetracene[2]	
	2 centers	Total[3]	2 centers	Total[3]	2 centers	Total[3]	2 centers	Total[3]
Exchange I.	6.11	0.95	6.90	2.39	6.33	- 1.46	6.93	5.72
1st Order correction	- 1.81	- 0.10	- 2.27	- 3.15	- 1.70	- 3.07	- 3.19	- 6.51
2nd Order correction	+ 0.89	+ 1.32	+ 1.84	1.87	+ 1.76	1.76	+ 3.49	+ 3.49
Total corrections	- 0.92	+ 1.12	- 0.43	- 1.28	0.06	- 1.31	0.39	- 3.02
Total Exchange I.	+ 5.19	+ 2.07	6.47	1.11	6.39	- 2.77	7.32	2.70

All units are 10^{-4} eV

(1) Integrals calculated between molecules situated at (0 0 0) and $(\frac{a}{2}\ \frac{b}{2}\ 0)$

(2) Integrals calculated between molecules situated at (0 0 0) and $(\frac{a}{2}\ -\frac{b}{2}\ 0)$

(3) Integrals calculated with two, three and four centers.

TABLE IV

	Naphthalene[1]		Anthracene[1]		Tetracene[1]		Tetracene[2]	
	2 centers	Total	2 centers	Total	2 centers	Total	2 centers	Total
$\bar{B}(m, n)$	- 239.24	- 317.53	531.88	719.67	- 641.91	- 877.65	600.54	814.97
$\bar{B}^{*}(m, n)$	- 124.61	- 211.57	277.47	478.11	- 343.79	- 579.53	319.22	533.60
$\bar{C}(m, n)$	123.60	183.19	234.75	329.70	- 237.48	- 295.78	617.27	813.68
$\bar{C}^{*}(m, n)$	161.84	190.62	239.95	292.79	- 238.53	- 295.78	639.00	813.68

$\bar{B}(m, n) = \frac{1}{2}(B(m, n) + B(n, m))$ and $\bar{C}(m, n) = \frac{1}{2}(C(m, n) + C(n, m))$

* Calculated with orthogonality corrections

(1) Integrals calculated between molecules (0 0 0) and $(\frac{a}{2}\ \frac{b}{2}\ 0)$

(2) Integrals calculated between molecules (0 0 0) and $(\frac{a}{2}\ -\frac{b}{2}\ 0)$

For Tetracene we assumed the contribution of non orthogonality corrections equals to zero in the case of $\bar{C}$ calculated with two, three and four center integrals and equals to the results obtained with two center integrals for $\bar{B}$.

All units are in 10^{-4} eV.

TABLE V

	Naphthalene		Anthracene		Tetracene	
	2 centers	Total	2 centers	Total	2 centers	Total
Exchange contribution	- 48.88	- 7.60	- 55.20	- 19.12	- 53.04	- 17.04
Exchange contribution*	- 41.52	- 16.56	- 51.76	- 8.88	- 51.12	+ 0.28
C.T. contribution	- 27.84	- 54.72	+133.20	+253.12	+253.54	+447.36
C.T. contribution*	- 18.96	- 37.92	+ 70.80	149.28	+138.64	293.64
Total	- 76.72	- 62.32	78.00	234.00	+200.50	+430.32
Total*	- 60.48	- 54.48	+ 19.04	140.40	87.52	+293.92

* With orthogonality corrections

Units are in 10^{-4} eV

TABLE VI

Davydov Splitting

REFERENCES

1. D.M. BURLAND, G. CASTRO and G.W. ROBINSON, J. Chem. Phys. 52, 4100 (1970)
   A.A. GWAIZ, M.A. El-SAYED and D.S. TINTI, Chem. Phys. Let. 9, 454 (1971)
2. G. CASTRO and G.W. ROBINSON, J. Chem. Phys. 50, 1159 (1969)
3. R.H. CLARKE, R.M. HOCHSTRASSER, J. Chem. Phys. 46, 4532 (1967)
   G. DUROCHER and D.F. WILLIAMS, J. Chem. Phys. 51, 1675 (1969)
   ibid., 51, 5405 (1969)
4. S. ARNOLD, W.B. WHITTEN and A.C. DAMASH, Phys. Rev. B, 3, 3453 (1971)
5. R.H. CLARKE, PhD Uni. of Pennsylvania (1969)
6. R. PARISER, J. Chem. Phys. 24, 250 (1956)
7. a - J.L. KATZ, S.A. RICE, S.I. CHOI and J. JORTNER J. Chem. Phys. 39, 1683 (1963)
   b - S.I. CHOI and J. JORTNER, S.A. RICE and R. SILBEY, J. Chem. Phys. 41, 3294 (1964)
   c - J. JORTNER, S.A. RICE and J.L. KATZ and S.I. CHOI, J. Chem. Phys. 42, 309 (1965)
8. S.C. MATHUR and D.C. SINGH, Chem. Phys. Let. 5, 249 (1970)
9. a - J.R. HOYLAND and L. GOODMAN, J. Chem. Phys. 34, 1446 (1961)
   b - L. GOODMAN and J.R. HOYLAND, J. Chem. Phys. 39, 1068 (1963)
10. R. LEFEBVRE, Modern Quantum Chemistry vol. 1, Ac. Press. Inc. N.Y. (1965) p.1
11. E. CLEMENTI and C.C.J. ROOTHAAN and M. YOSHIMINE, Phys. Rev. 127, 1618 (1962)
12. J.L. WHITTEN, J. Chem. Phys. 44, 359 (1966)
13. I. SHAVITT, Methods Computational Phys. 2, (1963) p. 1
14. R.J. BUENKER and S.D. PEYERIMHOFF, Chem. Phys. Let. 3, 37 (1969)
15. A. TIBERGHIEN, P. DEVAUX, G. DELACOTE, Chem. Phys. Let. 9, 642 (1971)
16. A. TIBERGHIEN, G. DELACOTE, to be published

17. A. TIBERGHIEN, G. DELACOTE, J. Phys. 31, 637 (1970)

18. A. TIBERGHIEN, G. DELACOTE Chem. Phys. Let. 8, 88 (1971)

19. P.O. LOWDIN, J. Chem. Phys. 18, 365 (1950)

20. L. SALEM "The molecular orbital theory of conjugated system", W.A. BENJAMIN Inc N.Y. (1966).

21. H.J. SILVERSTONE and H.W. JOY, J. Chem. Phys. 47, 1384 (1967)

22. H.W. JOY and H.J. SILVERSTONE, Mol. Phys. 13, 149 (1967)

4
5
3
6
7
2
8
1
9
14
10
13
11
12

CALCULATION OF THE DAVYDOV SPLITTING IN PYRENE CRYSTAL +

By

A. TIBERGHIEN and G. DELACOTE

Groupe de Physique des Solides de l'E.N.S.*

Tour 23, 9 quai Saint Bernard - PARIS 5ème

We have calculated the intensities of the transition to the two optically accessible triplet exciton states of a pyrene crystal using the HOCHSTRÄSSER procedure. Using the charge-transfer contribution and taking in consideration non orthogonality between molecular π orbitals belonging to different neighbor molecules together with multicenter integrals calculation we calculate a Davydov Splitting value of approximately + 1.8 cm^{-1} which compares reasonnably with the + 2.4 cm^{-1} reported by ARNOLD et al. The charge transfer contribution is shown to be largely predominent. Diffusion tensor anisotropy in a simple isotropic scattering time approximation is given which shows the two dimensionnal structure of the pyrene crystal for the diffusion of triplets.

+ Work supported in part by the D.G.R.S.T under contract 70.02159.

* = Laboratoire associé au C.N.R.S. et à l'Université PARIS VII.

CALCULATION OF THE DAVYDOV SPLITTING IN PYRENE CRYSTAL

In this note we wish to report calculations of polarized transition intensities to the two Davydov components of the pyrene crystalline triplet state and of the Davydov Splitting (D.S) value. We shall first recall the symmetry of the crystal and the sign convention we used, afterwhat we shall establish the different triplet crystalline wavefunctions. Intensities and energies calculations are then rapidly summarized together with their results and brief comments.

- Symmetry and Phase conventions

The crystal unit cell has the same symmetry for pyrene {1, 2} and for anthracene or naphthalene namely C_{2h}. However there are four molecules per unit cell in the case of pyrene (instead of two in the case of naphthalene or anthracene).

Therefore, the site group C_1 is reduced to the identity element and the interchange group is C_{2h}. In pyrene, the molecules are grouped in pairs and such a group can be compared on the basis of the symmetry of the unit cell for instance with a single anthracene molecule.

The point group of the molecule is D_{2h}.

One generates the unit cell by applying to a molecule the three symmetry operations of the interchange group (Fig. 1). The wavefunctions of the molecules 2, 3, 4 are obtained from the wavefunction ϕ_1 of molecule 1 by the following operations :

$$i\ \phi_1 = \phi_2$$

$$C_2^b\ \phi_1 = \phi_4$$

$$\sigma_{ac}\ \phi_1 = \phi_3$$

These transformations have been chosen in order that the pair of two molecules 1 and 2 (Fig. 1) transform in the same conventional way as the single equivalent molecule in anthracene {1}.

- Triplet exciton wavefunction

Following a procedure similar to {1} we start from the twelve one-site one-spin exciton wavefunctions.

$$\psi_q^{f\mu}(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^{N} e^{i\vec{k}.\vec{r}_n} \left(\mathcal{A}\, \phi_{nq}^{f}\, t_{nq}^{\mu} \prod_{n'q\neq nq} \phi_{n'q'}^{o}\, \sigma_{n'q'}\right)$$

ϕ_{nq}^{f} is the lowest excited triplet wavefunction of the molecule on the site q in the n^{th} unit cell ; $\phi_{n'q'}^{o}$ is the ground state molecular wavefunction of any molecule except the previous one (n, q) ; t_{nq}^{μ} is one of the three spin functions which in zerofield is oriented along the symmetry axis μ of the molecule (X, Y, Z {3}) ; $\sigma_{n'q'}$ is the singlet spin function of the ground state ; $\mathcal{A}$ is the usual antisymmetrization operator {4} ; $\vec{r}_n$ is a lattice vector (arbitrary origin).

The diagonalization of the crystal hamiltonian including only the coulombian interaction leads to the following exciton wavefunction :

$$\Psi_j^{f\delta}(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{t}} \sum_{q=1}^{t} a_q^j\, e^{i\vec{k}.\vec{\tau}_q}\, \psi_q^{f\delta}(\vec{k})$$

It is straightforward to show that there are four different sets of a_q^j, corresponding to the four irreducible representations of the interchange group {1} C_{2h} (Table 1). $\vec{\tau}_q = \frac{\vec{a}+\vec{b}}{2}$ for the pair of molecules 3 and 4 whereas $\vec{\tau}_q = 0$ for the other pair (molecules 1 and 2) (Fig. 1)

The triplet crystalline spin functions can be labelled as t^{δ} with for instance $\delta = a^*, b, c^*$. This means that one can consider three pure spin functions corresponding to three orthogonal directions. The choice of the directions is open as long as orthogonality between the directions is considered and the spin-spin molecular and crystal hamiltonian is neglected. One can easily show that when one introduces the intra-molecular spin-spin hamiltonian, neglecting the much smaller intermolecular part, the directions of the spin functions which diagonalize this hamiltonian are parallel to b and within the a, c plane (namely a^* and c^*). The angle

between a^* and a depends upon the value of D and E in the spin-spin intramolecular hamiltonian {3, 5}.

There are therefore twelve exciton states at $\vec{k} = 0$ which lead to four separate triplet exciton states if one assumes degeneracy between the three spin states. The symmetries of all these states are given in Table II along with the symmetries of singlet states at $\vec{k} = 0$ which are simply, whatever the polarization of the molecular singlet state, the symmetries of the orbital exciton wavefunction at $\vec{k} = 0$.

- Transition Intensities

The Au and Bu singlet states are reached by transitions polarized respectively // b and $\perp$ b. The problem is to know the degree of coupling of these two observable states with the twelve exciton states.

The triplet and singlet states are coupled through the crystal spin-orbit hamiltonian H_{so}

$$< \Psi^{T\delta}(o) \mid H_{so} \mid \Psi^{S}(o) >$$

H_{so} being totally symmetric $\Psi^{T\delta}(o)$ and $\Psi^{S}(o)$ must belong to the same irreducible representation. The first conclusion is of course that only the triplet orbital u (respectively g) states are coupled to the singlet u (respectively g) states. The second general conclusion is that the triplet orbital Au (respectively Bu) is coupled to both Au and Bu singlet states through different spin states. The problem is then to determine the relative weight of the Au and Bu singlet states coupled to each of the u triplet states.

In order to calculate this weight one has to make several assumptions. {6} First the crystalline spin orbit hamiltonian is the sum of molecular spin orbit hamiltonians and one neglects the spin-orbit intermolecular hamiltonian. Second one assumes a pure polarization of the molecular

pyrene phosphorescence which would be essentially perpendicular to the plane of the molecules (axis N) (Fig. 2) and that the orbital molecular triplet wavefunction is of B_{3u} type (L axis) {7, 8} which leads to a unique spin state connected to the singlet state and which corresponds to a rotation along the M or short molecular axis (B_{2g}). Indeed the molecular spin orbit matrix element $\langle h_{so} \rangle$ is only non zero if the spin state is B_{2g} assuming that the molecular triplet is B_{3u} and the coupled singlet is B_{1u}.

The transition moment to any of the considered triplet state is therefore, through first order perturbation theory,

$$\vec{M}_i = \frac{\langle \psi^S_{Au}(o) \mid H_{so} \mid \psi^{T\delta}_i(o) \rangle \langle \psi^S_{Ag}(o) \mid \vec{r} \mid \psi^S_{Au}(o) \rangle}{E_{triplet} - E_{singlet}}$$

$$+ \text{similar expression for } \psi^S_{Bu}(o)$$

It is then easy to compute the intensity of the transitions to the different triplet spin states along different polarizations (// b = Au, $\perp$ b = Bu), their expressions are given in Table III.

One has to be careful, when establishing this intensity table (Table III), that the pure triplet spin wavefunctions are of g type which is invariant in the inversion operation. The relative polar direction of the two molecular spin vectors is the same for the two molecules 1 and 2 or 3 and 4 with any of the three axis a^*, b, c^*. M_S^2 is the square of the molecular electric moment. It is also assumed that the two singlet Davydov components have similar energies so that $E_{Triplet} - E_{Singlet}$ is constant for the two polarizations.

From this table, it is possible to deduce the relative ratio of the different intensities (Table IVa). If one assumes another molecular spin route (for instance L instead of M which implies that the triplet molecular orbital symmetry is B_{2u}), we obtain other values (Table IVb).

The experimental results exhibiting polarization measurements seem to be compatible with both of these tables. To discriminate between the two spin routes (or to measure the respective weight of these routes) would require low temperature measurements to allow the separation of the two Davydov components from each polarization.

One can already deduce from the experimental results {9, 10} $E_{//b} - E_{//a} = 2.4 \pm 0.6\ cm^{-1}$ and that the total intensity in the b polarization is larger by 20% than the total intensity in the a polarization. This allows to identify the Bu state with the state of upper energy ($E_- > E_+$).

- Davydov splitting calculation

By definition the Davydov splitting of the 0-0 transition is the difference $E_{Bu} - E_{Au}$. We shall calculate this value for the pure exciton wavefunction and only at the end of the calculation we will consider the reduction factor from a vibrational overlap origin (Franck Condon factor). It is straightforward to show {1, 9} that the $\vec{k}$ dependent part of the energy is of the general form :

$$
\begin{aligned}
E_j(\vec{k}) = & \left[\cos\left(\vec{k}\cdot\frac{\vec{a}+\vec{b}}{2}\right) + \cos\left(\vec{k}\,\frac{\vec{a}-\vec{b}}{2}\right)\right]\left[a_3^j\, K_{\tau 3} + a_4^j\, K_{\tau 4}\right] \\
& + \cos \vec{k}\,\vec{b}\left[a_2^j\, K_{b2}\right] \\
& + \cos \vec{k}\,\vec{c}\left[a_1^j\, K_{c1}\right] \\
& + \left[\cos \vec{k}\left(\vec{c} + \frac{\vec{a}+\vec{b}}{2}\right) + \cos \vec{k}.\left(\vec{c} + \frac{\vec{a}-\vec{b}}{2}\right)\right] a_4^j\, K_{(c+\tau)4}
\end{aligned}
$$

where we have neglected the intermolecular interaction along the a axis and other smaller interactions (for instance between molecule 1 and molecule 3). $K_{\tau 3}$ is the neutral exchange integral between the molecule 1 (Fig. 1) and the molecule 3 which is in the pair separated from the central pair by the vector $\vec{\tau} = \frac{\vec{a}+\vec{b}}{2}$.

The D.S. is then

$$E_{Bu}(o) - E_{Au}(o) = - 4 \, (K_{\tau 4} - K_{\tau 3} + K_{c+\tau,4})$$

It has been shown in a previous paper {1} that the introduction of charge transfer exciton into the representation of the basis crystal triplet exciton wavefunction does modify the energy expression by simply adding a charge transfer contribution to each neutral exchange integral. One has therefore

$$E_{Bu}(o) - E_{Au}(o) = - 4 \left[(K_{neutral} + K_{charge\ transfer})_{\tau,4} - (K_n + K_{ct})_{\tau,3} + (K_n + K_{ct})_{c+\tau,4} \right]$$

We have calculated the previous integrals according to the following approximations :

- All the molecular orbitals are Hückel-type. For the pure exchange integral we have used carbon atomic 2pz S.C.F. lobe gaussian atomic wavefunctions {19} and otherwise Slater type S.C.F. wavefunctions {20}. The three and four center integrals in a Slater type basis have been deduced by means of Mulliken or Sklar type approximations.
- The neutral exchange integrals have been calculated including the two, three and four center integrals {11}.
- The non - orthogonality correction has been calculated using the Löwdin orthogonalization procedure {12}. Here have also been considered multicenter integrals.
- The approximations are identical for the C.T. contribution (four center integrals and orthogonalization).

The results are summarized in Table V.

From this table one deduces the Davydov splitting which is approximately + 7.9 cm^{-1} (the result without orthogonalization and in the

two center approximation is very close $\simeq 7.4\ cm^{-1}$).

The Franck Condon factor is of the order of 0.20 - 0.25 {13} and the calculated 0-0 D.S. is of the order of 1.6 - 2 cm^{-1} which is reasonably close to the experimental result {9}.

The important conclusion is then that the introduction of the charge transfer contribution is essential to interpret correctly the magnitude of the D.S. Indeed, the total neutral D.S. (with four center integrals) is 0.44 cm^{-1}, almost a factor of 20 too small.

Contrary to {9} the difference with the much larger D.S. of anthracene does not come from the cancellation of two terms namely $K_{\tau 4}$ and $K_{\tau 3}$ since $K_{\tau 3}$ is negligibly small compared to $K_{\tau 4}$.

In fact, the main causes are geometrical (larger distances) and in the case of C.T. contribution, the matrix elements {1} corresponding to electrons transfer are much smaller than these corresponding to holes transfer.

The triplet diffusion tensor assuming no triplet exciton is given in the Table VI (where the scattering time is supposed to be isotropic).

The pyrene crystal is therefore markedly two dimensionnal (like other aromatic crystals {1, 14}).

q \ j	Ag	Bg	Au	Bu
1	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1
2	+ 1	+ 1	- 1	- 1
3	+ 1	- 1	- 1	+ 1
4	+ 1	- 1	+ 1	- 1

Values of a_q^j

TABLE I

TRIPLET			SINGLET
Orbital part	Spin part	Total	Orbital part
	Bg	Bg	
Ag	Ag	Ag	Ag
	Bg	Bg	
	Bg	Ag	
Bg	Ag	Bg	Bg
	Bg	Ag	
	Bg	Bu	
Au	Ag	Au	Au
	Bg	Bu	
	Bg	Au	
Bu	Ag	Bu	Bu
	Bg	Au	

TABLE II

	Au	Bu
$I_b(t_{a^*})$	0	$(E_{Tr} - E_S)^2 \langle h_{so} \rangle_M^2 M_s^2 \cos^2(\vec{a}^*.\vec{M}) \cos^2(\vec{b}.\vec{N})$
$I_b(t_b)$	$(E_{Tr} - E_S)^2 \langle h_{so} \rangle_M^2 M_s^2 \cos^2(\vec{b}.\vec{M}) \cos^2 \vec{b}.\vec{N}$	0
$I_b(t_{c^*})$	0	$(E_{Tr} - E_S)^2 \langle h_{so} \rangle_M^2 M_s^2 \cos^2(\vec{c}^*.\vec{M}) \cos^2(\vec{b}.\vec{N})$
Total I_b	$(E_{Tr} - E_S)^2 \langle h_{so} \rangle_M^2 M_s^2 \cos^2(\vec{b}.\vec{M}) \cos^2(\vec{b}.\vec{N})$	$(E_{Tr} - E_S)^2 \langle h_{so} \rangle_M^2 M_s^2 (1 - \cos^2(\vec{b}.\vec{M})) \cos^2(\vec{b}.\vec{N})$
$I_{\perp b}(t_{a^*})$	$(E_{Tr} - E_S)^2 \langle h_{so} \rangle_M^2 M_s^2 \cos^2(\vec{a}^*.\vec{M}) \cos^2(\perp\vec{b}.\vec{N})$	0
$I_{\perp b}(t_b)$	0	$(E_{Tr} - E_S)^2 \langle h_{so} \rangle_M^2 M_s^2 \cos^2(\vec{b}.\vec{M}) \cos^2(\perp\vec{b}.\vec{N})$
$I_{\perp b}(t_{c^*})$	$(E_{Tr} - E_S)^2 \langle h_{so} \rangle_M^2 M_s^2 \cos^2(\vec{c}^*.\vec{M}) \cos^2(\perp\vec{b}.\vec{N})$	0
Total $I_{\perp b}$	$(E_{Tr} - E_S)^2 \langle h_{so} \rangle_M^2 M_s^2 (1 - \cos^2(\vec{b}.\vec{M})) \cos^2(\perp b.N)$	$(E_{Tr} - E_S)^2 \langle h_{so} \rangle_M^2 M_s^2 \cos^2(\vec{b}.\vec{M}) \cos^2(\perp\vec{b}.\vec{N})$

TABLE III

Intensity Table

Triplet orbital symmetry	Au	Bu
Polarization // b	88	150
// a	100	60

TABLE IVa

Triplet orbital symmetry	Au	Bu
// b	7	150
// a	100	5

TABLE IVb

Relative Intensities

The Au state corresponds to $(\Psi_1 - \Psi_2) + (\Psi_4 - \Psi_3)$ (E_+)

The Bu state corresponds to $(\Psi_1 - \Psi_2) - (\Psi_4 - \Psi_3)$ (E_-)

K \ molécule 1	2	τ,3	τ,4	b,2	c+τ,4	c,1
$K^{*}_{neutral}$	- 8.36	0.10	0.35	- 0.47	- 0.15	0.21
$K_{neutral}$	1.92	0.09	0.16	- 0.26	- 0.21	0.29
K^{*}_{ct}	276.26	- 0.07	- 4.60	5.39	0.79	- 0.04
K_{ct}	176.60	- 0.07	- 2.90	3.78	0.51	- 0.07
$K^{*}_{n} + K^{*}_{ct}$	267.90	0.03	- 4.25	4.92	0.64	0.17
$K_{n} + K_{ct}$	174.68	0.02	- 2.74	3.52	0.30	0.22

TABLE V

All units are in 10^{-4} eV. The raws marked by a star correspond to the neglect of orthogonalization procedure.

The energy difference between CT and triplet energy has been estimated to be 1.5 eV. {16}

	exchange[(a)]	Final result
$\frac{Dbb}{Daa}$	2.1	2.0
$\frac{Dc'c'}{Daa}$	0.47	0.01

TABLE VI

(a) : calculated with four center integrals without orthogonalization procedure.

REFERENCES

{1} A. TIBERGHIEN et G. DELACOTE, J. Phys. 31, 637 (1970)

{2} J.M. ROBERTSON and J.G. WHITE, J. Chem. Soc. 358 (1947)

{3} Mc GLYNN, T. AZUMI, M. KINOSHITA, Molecular Spectroscopy of the triplet state (Prentice - Hall ed.) (1969)

{4} We need a convention to build the crystal Slater determinant. We choose to label the qN molecules in a given order and define the crysta ground state wavefunction by det $(\phi_1^o, \phi_2^o, \ldots\ldots\ldots\ldots, \phi_{qN}^o)$. ϕ_1^o is a molecular wavefunction. It is therefore itself an antisymmetriz wavefunction constructed from molecular π and σ filled spin orbitals. ϕ_1^o = det $(\sigma_1\ \sigma_2\ \ldots\ldots\ldots\ldots, \pi_1\ \pi_2\ \ldots\ldots\ldots\ldots)$. In the molecular case we choose for instance the increasing energy order. However, any other choice could be selected, the important point being that once a choice has been made one has to keep it during all the calculations. The crystalline ground state wavefunction is then

det $(\sigma_1\ \sigma_2\ \ldots\ldots\ldots\ \pi_1\ \pi_2)_1\ (\sigma_1\ \sigma_2\ \ldots\ldots\ldots\ \pi_1\ \pi_2)_2\ldots$

We make the assumption that when this electronic configuration is modified, the appearance of a new molecular spin orbital (M.S.O) does not perturb the other remaining M.S.O and we build the new determinant by placing the new M.S.O at the position of the old one.

We have written for the triplet wavefunction

$$\phi_{nq}^{f}\ {}^{t}\psi_{nq}\ \prod_{n'q'\neq nq}\ \phi_{n'q'}^{o}\ \sigma_{n'q'}\ldots$$

This implies that we have here a combination of crystal Slater determinants. When isolating in that combination the part devoted to the molecule nq, this part can represent what is usually called $\phi_{orb\ nq}\ {}^{t}x,y,z$. All these linear combinations, as long as it is a unitary transformation, are equivalent provided one neglects the

spin-spin hamiltonian. If the spin-spin hamiltonian is introduced it is well known that the degeneracy is destroyed and that the molecular triplet eigenstate corresponds to $\phi^{f}_{orb\ nq}\ t^{x,y,z}$.

{5} Using the D, E values reported by {15} D = 0.066 cm^{-1} and E = 0.032 cm^{-1}, it is easy to compute the angle between a and a^{*} $\alpha = 17.1°$.

{6} R.M. HOCHSTRASSER, J. Chem. Phys. 47, 1015 (1967)

{7} R.M. HOCHSTRASSER and S.K LOWER, J. Chem. Phys 40, 1041 (1964)

{8} M.K. ORLOFF, J. Chem. Phys. 47, 235 (1967)

{9} S. ARNOLD, W.B. WHITTEN and A.C. DAMASH, Phys. Rev. B 3, 3452 (1971)

{10} The reported apparent value of 2.4 ± 0.6 cm^{-1} may presumably be somewhat different from the true energy shift between the Au and Bu levels. Indeed if one considers the theoretical intensity table corresponding to the usually accepted triplet molecular orbital symmetry B_{3u}, it appears that the intensities for the same polarization and the two energy levels are comparable. This means that the observed line shape is the sum of two line shapes corresponding to the two neighboring transitions. This may induce a displacement of the apparent maximum of the observed line and will reduce the true Davydov splitting to a smaller apparent one. A simple calculation assuming a constant width for the four lines and a distribution of relative intensities according to Table IVa shows that the true value is reduced by a factor of 3-4. This means that in the reported case the D.S of the 0-0 line may be somewhere between 2.4 and 10 cm^{-1} (depending upon the spin-orbit route within the plane of the molecule).

{11} A. TIBERGHIEN, P. DEVAUX, G. DELACOTE, Chem. Phys. Lett. 9, 642 (1971)

{12} J. JORTNER, S.A. RICE, J.L. KATZ, J. Chem. Phys. 42, 309 (1965)

{13} P. AVAKIAN and E. ABRAMSON, J. Chem. Phys. 43, 821 (1965)

{14} A. TIBERGHIEN, G. DELACOTE Chem. Phys. Let. 8, 88 (1971)

{15a} S.W. CHARLES, P.H.H. FISHER and C.A. Mc DOWELL, Mol. Phys. 9, 157 (1965)

{15b} P.H.H. FISHER and A.B. DENISON, Mol. Phys. 17, 297 (1969)

{16} According to Choi et al {17} we take for the expression of the C.T energy : $E_{ct} = I - A + C + P$ where I - A (molecular ionization potential and electron affinity) is evaluated by Azumi et al {18} to be 7 eV ; C is the coulombian energies, ; our calculations for the pair 1, $\tau 4$ give C =-2.2 eV ; finally we estimate $P \sim -1.2$ eV {17}.

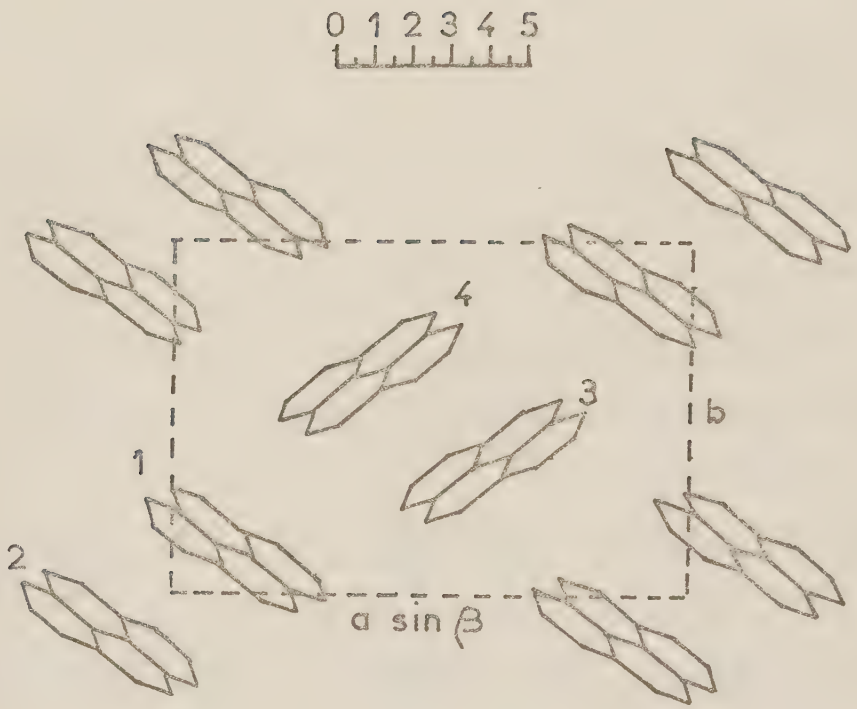
It should be stressed that the uncertain determination of the E_{ct} value is not expected to cause any serious error since the triplet energy is far from this value, consequently, we shall average the different possible values of $E_{ct} - E_{Tr}$ to 1.5 eV.

{17} S.I. CHOI, J. JORTNER, S.A RICE and R. SILBEY, J. Chem. Phys. 41 3294 (1964)

{18} I. AZUMI and S.P. Mc GLYNN, J. Chem. Phys. 41, 3131 (1964).

{19} J.L. WHITTEN, J. Chem. Phys. 44, 359 (1966)

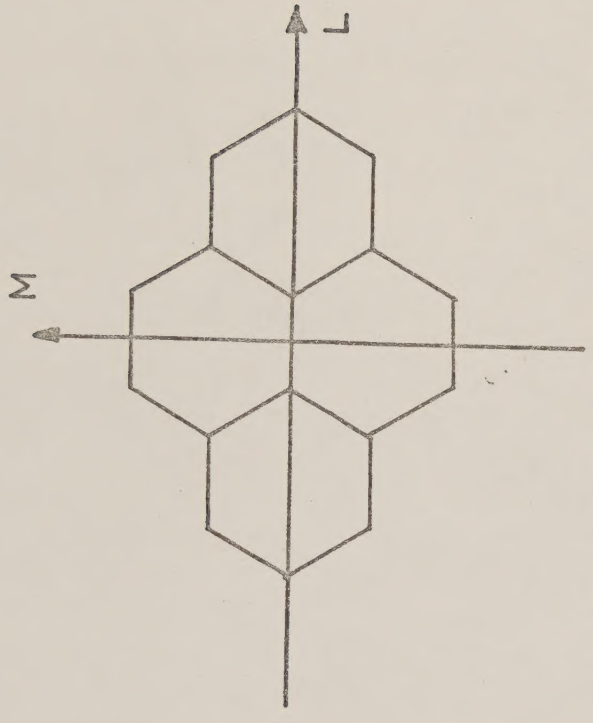
{20} E. CLEMENTI, C.C.J. ROOTHAAN and M. YOSHIMINE, Phys. Rev. 127, 1618 (1962)



Pyrene crystal

Normal projection along the c axis. (2)

FIG 1



Pyrene Molecule

FIG 2